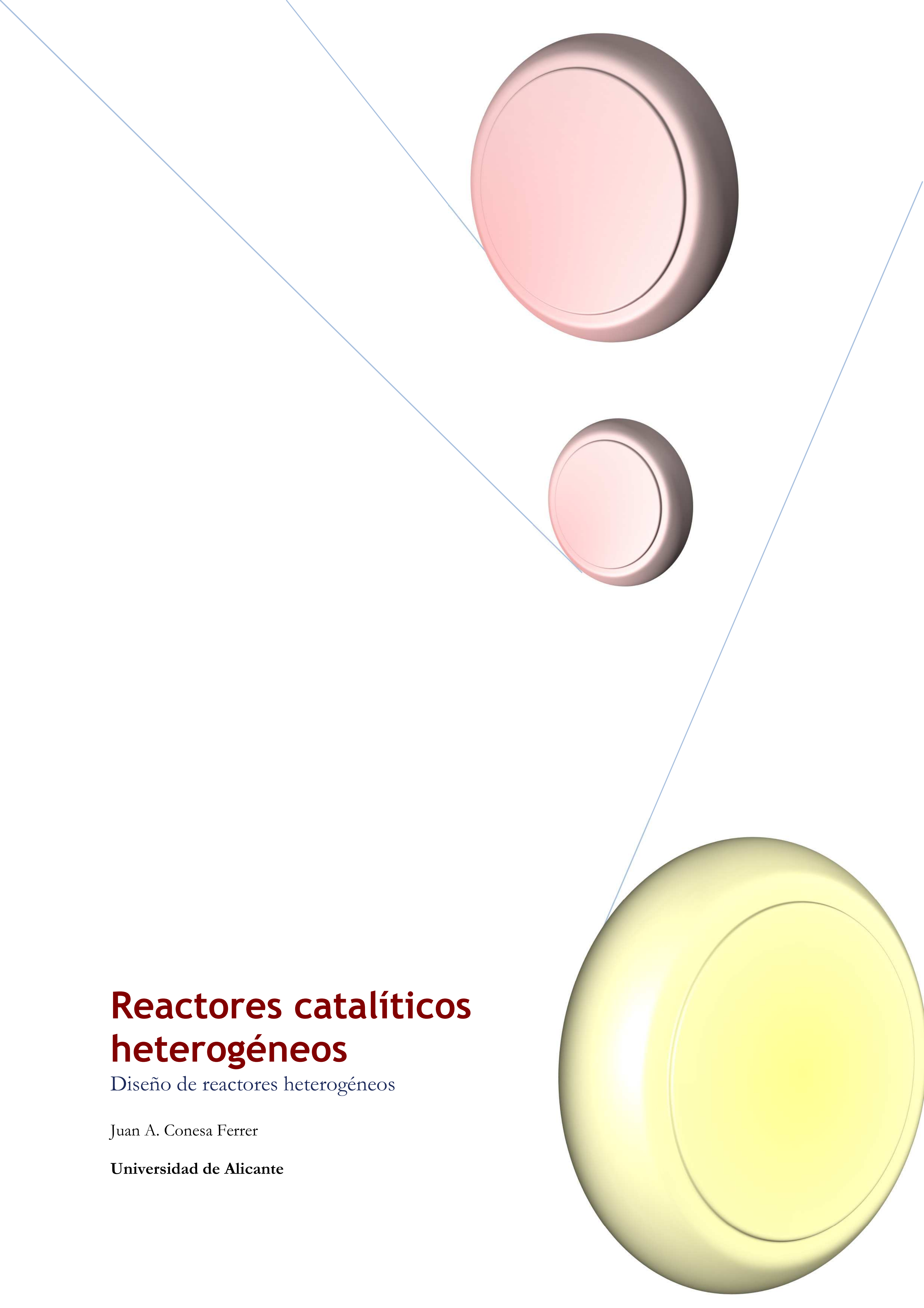


Reactores catalíticos heterogéneos

Diseño de reactores heterogéneos

Juan A. Conesa Ferrer

Universidad de Alicante

TEMA 1: Reactores catalíticos HETEROGÉNEOS

0. Resumen

El siguiente tema consta de dos partes. La primera es un estudio de las reacciones heterogéneas catalizadas por sólidos, donde se incluye un seguimiento detallado de las ecuaciones cinéticas de las mismas según cual sea la etapa determinante de la velocidad de reacción: difusión externa desde el entorno hasta la superficie, adsorción, reacción, desorción, difusión interna a través de una pastilla porosa, efectos caloríficos o combinaciones de varias de las anteriores. La segunda trata sobre el diseño de los reactores catalíticos, de los cuales existe una gran variedad, aunque de todos ellos solo se va a estudiar los reactores de lecho fijo por etapas. El estudio se centrará también en los reactores adiabáticos con enfriamiento entre etapas.

1. Introducción

La velocidad de una reacción puede ser modificada por la presencia de unas sustancias, que normalmente no son ni reactivos iniciales ni productos. Estas sustancias reciben el nombre de catalizadores, y producen un aumento de la velocidad de reacción. Los catalizadores pueden ser sólidos o líquidos. Los catalizadores sólidos pueden perder su actividad catalítica con el tiempo.

Un catalizador puede hacer variar la velocidad de reacción de un proceso en miles o millones de veces, por lo que suele ser muy interesante su utilización en procesos industriales (producción de ácido sulfúrico, amoníaco, etc). Las características de un catalizador se podrían resumir en:

1. Selectividad de los catalizadores. Se refiere a la capacidad que tienen estas sustancias de actuar en ciertas reacciones y de no hacerlo en otras distintas.

2. Un catalizador aumenta la velocidad de reacción o favorece una reacción frente a otra, pero en ningún caso determina el equilibrio o el punto final de la misma, que vendrán condicionados siempre por cuestiones termodinámicas.

3. Para utilizar un catalizador en una reacción determinada, se hace necesario llevar a cabo un número elevado de ensayos y pruebas, hasta dar con el más adecuado, dentro de una lógica.

4. La actividad de un catalizador no sólo depende de su constitución química, sino también de su estructura física o cristalina, ya que el catalizador puede perder su actividad por encima de ciertas temperaturas. Por lo tanto, un estudio exhaustivo de un catalizador debe incluir una investigación de la superficie del mismo. Por ello se ha de procurar que los catalizadores tengan una gran superficie sólida activa por unidad de volumen.

5. En presencia de un catalizador las moléculas reaccionantes sufren un debilitamiento de sus enlaces o forman productos intermedios en las proximidades de la superficie del sólido. Se han propuesto varios modelos que intentan explicar este comportamiento:

a) el producto intermedio es una asociación de la molécula reactivo con una región de la superficie del sólido

b) las moléculas de reactivo se encuentran bajo la influencia de las fuerzas de la superficie, moviéndose en un entorno cercano a ella

c) se forman radicales libres en la superficie del catalizador, que se mueven hacia el gas provocando una serie de reacciones, hasta que finalmente se destruyen; en esta última teoría, la reacción va a tener lugar en el seno del gas, siendo la superficie del catalizador un generador de radicales libres.

6. Según la teoría del estado de transición, el catalizador reduce la barrera de energía potencial que se debe sobrepasar para que los reaccionantes pasen a productos. Esto provocará a su vez una disminución de la energía de activación, y por lo tanto, un aumento de la velocidad de la misma, como se puede observar en la Figura 1.

Para poder llevar a cabo un diseño de reactores para este tipo de reacciones, será necesario estudiar detalladamente la ecuación de velocidad en estos procesos a partir del estudio de la cinética de la reacción.

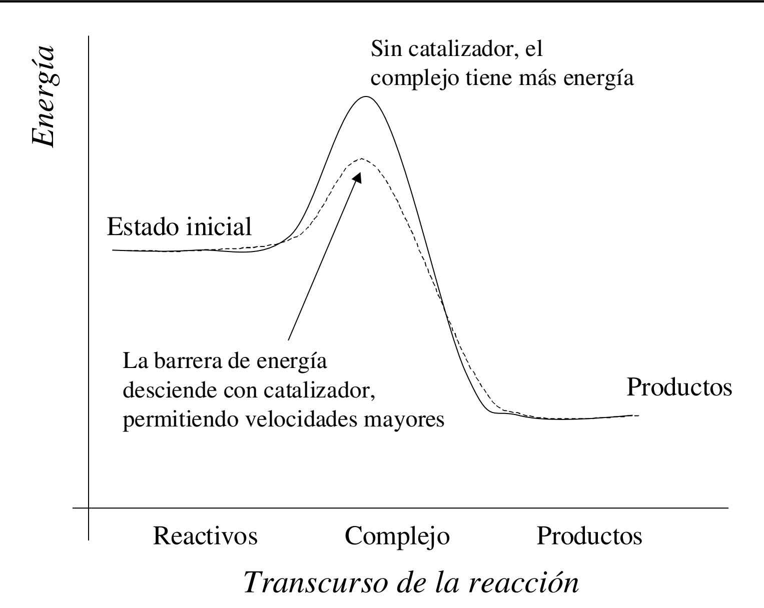


Figura 1. Representación de la acción de un catalizador.

2. Ecuación de velocidad

En la Figura 2, se muestra un esquema de los tipos de reactores ideales. Un balance en unidades de flujo (kmol/s) del componente A, y considerando "flujo de salida - flujo de entrada + flujo de acumulación = flujo de generación", conduce a las siguientes expresiones:

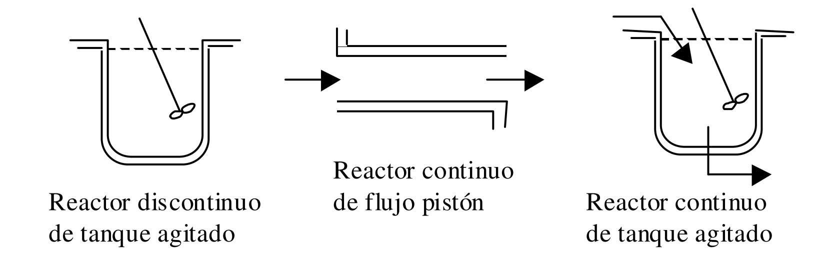


Figura 2. Tipos de reactores ideales.

a) Para el RDTA, aplicado a todo el volumen

$$dN_A/dt=g_A \qquad (2.1)$$

siendo N_A los kmol de A que hay dentro del reactor, y g_A los kmoles generados/s en este reactor, y por tanto es una propiedad extensiva.

b) Para un elemento de volumen del reactor de flujo de pistón:

$$n_A+dn_A-n_A=dg_A \qquad (2.2)$$

siendo n_A el flujo molar de entrada (kmol/s), n_A+dn_A el flujo molar de salida y dg_A la generación de A.

c) Para el reactor continuo de tanque agitado:

$$n_A - n_{Ao} = g_A \qquad (2.3)$$

En sistemas catalíticos, se puede encontrar la velocidad de reacción expresada de muchas formas.

1. Basada en la superficie externa del catalizador

$r_A = g_A/S$ [kmoles reaccionados/m^2 superficie externa catalizador·s]

siendo S la superficie externa del catalizador.

2. Basada en el peso de las partículas del catalizador

$r'_A = g_A/M$ [kmoles reaccionados/kg de catalizador·s]

siendo M la masa de catalizador.

3. Basada en el volumen de la mezcla reactivo

$r''_A = g_A/V$ [kmoles reaccionados/m^3 mezcla react.s]

siendo V el volumen de la mezcla reactivo.

4. Basada en el volumen de las partículas de catalizador

$r'''_A = g_A/V_p$ [kmoles reaccionados/m^3 part.s]

siendo V_p el volumen de las partículas.

A partir de las expresiones anteriores, despejando g_A, se puede demostrar la siguiente equivalencia:

$$g_A = r_A S = r_A^{'} W = r_A^{''} V = r_A^{'''} V_p \qquad (2.4)$$

En catalizadores porosos, la reacción transcurre en toda la interfase sólido-fluido tanto en la superficie externa, como dentro de los poros de la partícula. Para deducir las expresiones de las velocidades de reacción, es necesario tener en cuenta las distintas etapas (tanto físicas como químicas) que tienen lugar en el proceso de reacción y que pueden ofrecer resistencia a la misma, ya que según predomine una u otra de estas etapas se tendrán distintas expresiones de la velocidad. En la Figura 3 se muestra un esquema de las etapas que debe sufrir un reactivo A para llegar a la superficie.

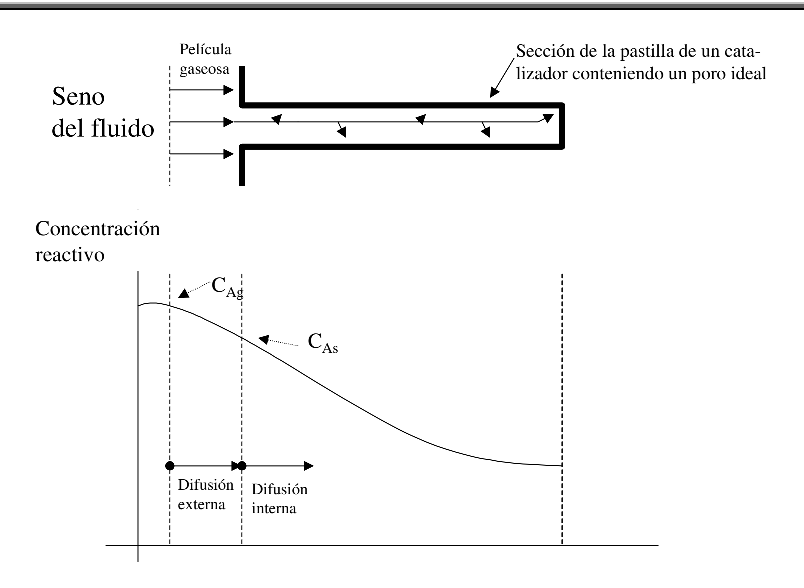


Figura 3. Etapas de reacción

Las etapas más lentas que las demás, que limitan el valor de la velocidad de reacción se las conoce como controlantes o limitantes.

Las distintas etapas son las siguientes:

1. *Difusión externa (o resistencia de la película):* difusión de los reactivos hacia la superficie exterior del catalizador.

2. *Difusión interna (o resistencia a la difusión en los poros):* difusión de los reactivos hacia el interior del catalizador, donde se va a producir la reacción mayoritariamente.

3. *Adsorción química (o física en ciertas ocasiones) en la superficie:* durante la unión de las moléculas del reactivo en algún lugar de la superficie del catalizador.

4. *Reacción química superficial:* reacción en la superficie de la partícula de catalizador.

5. *Desorción química en la superficie:* durante la separación de las moléculas de producto de la superficie del catalizador.

6. *Difusión interna (o resistencia a la difusión en los poros):* difusión de los productos hacia el exterior del catalizador.

7. *Difusión externa (o resistencia de la película):* durante la salida de los productos hacia el seno de la fase gaseosa.

Otros factores que pueden influir

8. *Flujo de calor en la propia partícula:* aparece fundamentalmente en reacciones rápidas exotérmicas o endotérmicas, y provoca gradientes de temperatura dentro de la partícula.

9. *Flujo externo de calor:* provoca un gradiente de temperaturas entre la superficie exterior de la partícula y la corriente de fluido exterior. En este caso, el catalizador podría tener temperatura uniforme en todos sus puntos, pero distinta a la temperatura del seno del fluido exterior.

De todas las etapas de la reacción, la de difusión interna es algo especial, puesto que no puede ser etapa controlante, en el sentido de que si es muy lenta la velocidad vendrá dada por la de difusión interna, puesto que la reacción podría producirse en la superficie del sólido. Por ello se dice que la resistencia a la difusión interna está "en paralelo" con las otras resistencias, todas ellas "en serie".

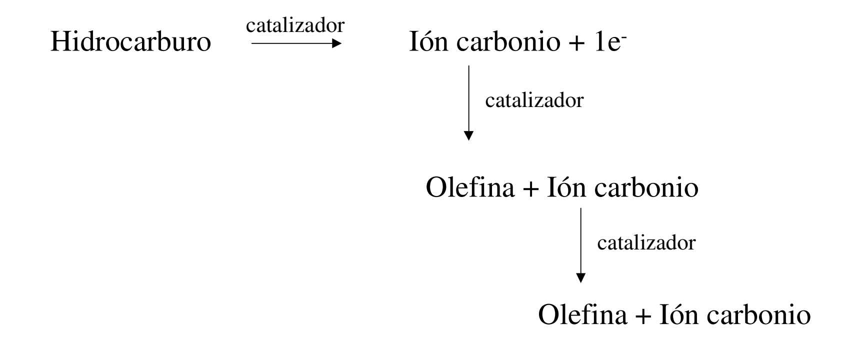
3. Ecuación de velocidad para las etapas químicas como etapas limitantes

3.1. Mecanismos de catálisis

La naturaleza exacta de las razones por las que se forma fácilmente el complejo intermedio, adsorbido sobre la superficie del catalizador, es un tema de investigación. Se pueden prever requerimientos estructurales para la formación y ruptura de enlaces, y ello ha conducido a la formulación de una serie importante de teorías. Como se ha comprobado, la transferencia de electrones está implicada en la formación de los enlaces del compuesto intermedio, ya por ello el carácter electrónico de los catalizadores es indudablemente importante.

No se va a pretender dar una explicación satisfactoria, ya que no la existe, de los diferentes mecanismos, sino que se van a proponer algunos ejemplos con las correspondientes explicaciones que presentan los investigadores en la bibliografía.

Por ejemplo, los catalizadores ácidos, tales como sílice y alúmina, pueden aparentemente actuar como ácidos de Lewis (aceptor de electrones) o ácidos de Brönsted (dador de protones). El mecanismo de reacción para el craqueo de un hidrocarburo sería el siguiente:



Al final el ión carbonio puede reaccionar con otra molécula de hidrocarburo inicial, para dar un ión carbonio de mayor número de átomos de carbono y comenzar de nuevo los pasos de ruptura. Entre los catalizadores de craqueo empleados actualmente cabe citar las zeolitas. Estos compuestos son aluminosilicatos cristalinos que contienen "cajas", a menudo de dimensiones moleculares, que pueden bloquear cadenas ramificadas de las moléculas y favorecer de esta manera la ruptura por un enlace determinado, aumentando la selectividad en un componente determinado.

Los catalizadores metálicos se emplean frecuentemente en las deshidrogenaciones e hidrogenaciones. Un ejemplo puede ser la síntesis del NH_3, que seguiría el siguiente esquema:

$N_2(g) \overset{Fe}{\leftrightarrow} 2N(ad)$

$H_2(g) \overset{Fe}{\leftrightarrow} 2H(ad)$

$N(ad) + H(ad) \overset{Fe}{\leftrightarrow} NH(ad)$

$NH(ad) \overset{+H(ad)}{\leftrightarrow} NH_2(ad) \overset{+H(ad)}{\leftrightarrow} NH_3(ad) \leftrightarrow NH_3(g)$

Para las reacciones de oxidación de hidrocarburos, los componentes activos del catalizador son óxidos metálicos (de molibdeno, vanadio, cromo, etc), capaces de tener varias valencias. En este caso parece que tienen lugar las siguientes reacciones:

Hidrocarb. + Catalizador Oxidado $\rightarrow$ Prod. reacción + Cataliz. parcialmente reducido

Cataliz. parcialmente reducido + O_2 $\rightarrow$ Catalizador oxidado

Se ha podido comprobar estas fases, marcando los átomos de oxígeno (isótopos) del catalizador, y comprobando posteriormente la presencia de estos átomos entre los productos de la reacción.

Se ha relacionado la actividad catalítica con el carácter conductor eléctrico del catalizador. Se ha comprobado que cuando el catalizador era poco conductor, no tenía lugar ninguna reacción, si era muy conductor la reacción más desarrollada era la total a óxidos de carbono y agua, y para una situación intermedia se formaban frecuentemente los productos oxidados deseados (ácido benzoico y benzaldehído a partir del tolueno).

Para muchas reacciones, el mecanismo de reacción, que incluye la adsorción y desorción de los centros activos, se puede representar mediante esquemas como el siguiente (donde **L** es el centro activo):

A + L   R + L   S + L

↑↓   ↑↓   ↑↓

A·L ⇔ R·L ⇔ S·L

Este esquema podría corresponder a la reacción **A⇔S**, donde la concentración de **R** en el fluido sería muy pequeña, por estar el equilíbrio de adsorción muy desplazado hacia **R·L**

Otras veces, con catalizadores bifuncionales, la reacción tiene lugar mediante la intervención de dos centros activos de diferente tipo. Por ejemplo, como se representa en el siguiente esquema:

A   R   S

↑↓   ↑↓   ↑↓   ↑↓

$A{\cdot}L_1 \Leftrightarrow$ $R{\cdot}L_1$ $R{\cdot}L_2 \Leftrightarrow S{\cdot}L_2$

En otras ocasiones, la molécula adsorbida puede reaccionar con otra molécula sin adsorber, como se muestra en el siguiente esquema:

A ⇔ A·L   C

| + B   ↑↓

—— ⇔ B·A·L ⇔ C·L + D

3.2. Teorías sobre la adsorción

Hay dos tipos de adsorción, la ***adsorción física*** y la ***adsorción química o quimisorción***, la primera se realiza por fuerzas de Van der Waals, pudiéndose adsorber más de una capa de moléculas sobre la superficie del sólido, mientras que

en la segunda la adsorción se realiza mediante enlaces covalentes químicos y solamente se adsorbe una capa de moléculas sobre el sólido.

En los procesos catalíticos, previa a la formación de los compuestos intermedios, tiene lugar la unión de las moléculas reactivos a la superficie del catalizador mediante enlaces químicos. Se pueden clasificar los metales por los gases que son capaces de quimiadsorber.

La clásica teoría de Langmuir, que ha justificado multitud de datos experimentales, se basa en las siguientes hipótesis:

1. Los centros activos son uniformemente energéticos.

2. Se adsorbe una sola capa.

3. No existe interacción entre las moléculas adsorbidas.

4. A los fenómenos de adsorción y desorción se les puede aplicar la ley de acción de masas. Así, para la etapa $A + L \Leftrightarrow A\cdot L$

Si $\mathbf{C_{A\cdot L}}$ es la concentración de **A·L** [kmol/m^2], $\mathbf{C_A}$ es la concentración en fase gas [kmol/m^3], $\mathbf{C_L}$ es la concentración de centros activos [kmol/m^2], cuando se alcance el equilibrio se cumplirá que:

$$K_A = \text{constante de equilibrio de quimiadsorción} = \frac{C_{A\cdot L}}{C_A \cdot C_L} \qquad (3.1)$$

Los valores de las velocidades del proceso directo e inverso vienen dados por:

$$r_a \text{ (velocidad de adsorción)} = k_a C_A C_L \qquad (3.2)$$

donde $k_a = k_o e^{-E_a/RT}$ (3.3)

$$r_d \text{ (velocidad de desorción)} = k_d C_{AL} \qquad (3.4)$$

donde $k_d = k'_o e^{-E_d/RT}$

En el equilibrio se cumplirá:

$$k_a C_A \cdot C_L = k_d \cdot C_{AL} \qquad (3.5)$$

$$\frac{C_{AL}}{C_A C_L} = \frac{k_a}{k_d} = K_A \qquad (3.6)$$

donde K_A es la constante de equilibrio.

Se puede relacionar $\mathbf{C_{AL}}$ con $\mathbf{C_t}$ de la siguiente forma:

$$C_t = C_L + C_{AL} = C_L + K_A C_A C_L = C_L (1+K_A C_A) \qquad (3.7)$$

donde $\mathbf{C_t}$ es la concentración de centros activos [centros activos/m^2]. Luego queda:

$$C_L = \frac{C_t}{1+K_A C_A} \qquad (3.8)$$

y la porción de centros activos ocupados será:

$$\frac{C_{AL}}{C_t} = \frac{K_A C_A}{1+K_A C_A} \qquad (3.9)$$

La representación de $\mathbf{C_{A \cdot L}/C_t}$ en función de $\mathbf{C_A}$ tiene la forma:

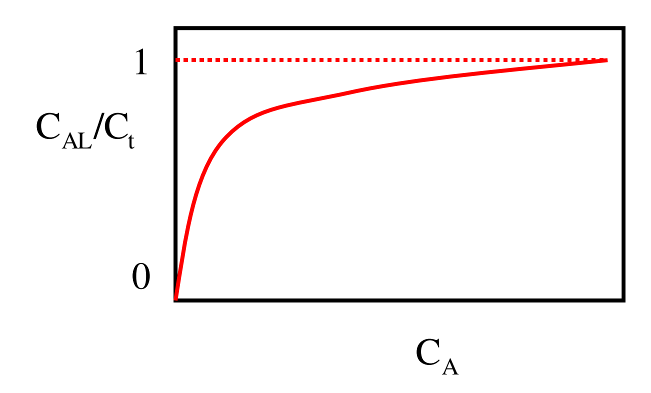


Figura 4. Variación de la proporción de centros activos

Si C_A es alta $\quad K_A \cdot C_A >> 1 \quad \frac{C_{AL}}{C_t} \cong 1 \qquad (3.10)$

Si C_A es baja $\quad K_A \cdot C_A << 1 \quad \frac{C_{AL}}{C_t} \cong K_A C_A \qquad (3.11)$

Conviene aclarar que no siempre todos los datos experimentales se ajustan a esta ecuación. Se han propuesto otras ecuaciones tales como las de la:

Isoterma de Freundlich $\quad \frac{C_{AL}}{C_t} = K C_A^m \qquad (3.12)$

Isoterma de Temkin $\quad \frac{C_{AL}}{C_t} = A \ln(B C_A) \qquad (3.13)$

A partir del modelo de Langmuir, se pueden obtener expresiones de velocidad de reacción en función de la concentración de reactivos (y productos, en reacciones reversibles). Esto se puede ver en un ejemplo sencillo:

En muchas reacciones catalíticas de **oxidación de hidrocarburos**, se ha comprobado que las etapas lentas, que controlan el proceso, son la quimiadsorción del O_2 y/o la reacción química superficial entre el O_2 quimiadsorbido con el hidrocarburo sin adsorber en fase gaseosa. Se van a deducir las ecuación cinética para ambos casos. El mecanismo de la reacción es el siguiente:

1. Enlace del oxígeno a la superficie (quimiadsorción):

$O_2 + L \rightarrow O_2\text{-}L$

2. Reacción química superficial:

$O_2\text{-}L + R\text{-}H \rightarrow \text{Compuesto-}L$

3. Reacción de desorción:

$\text{Compuesto-}L \rightarrow \text{Compuesto} + L$

Si el *proceso controlante* es la *quimiadsorción del O_2*, la velocidad de reacción vendrá dada por la etapa 1 (las demás serán muy rápidas), y será:

$$r = k\, C_{O2}\, C_L \qquad (3.14)$$

Por otra parte se cumple que:

$$C_t = C_L + C_{L\text{-}O2} \qquad (3.15)$$

Al ser la reacción química superficial más rápida $C_{L\text{-}O2} = 0$ y entonces $C_L = C_t$

Luego:

$$r = kC_{O2}\, C_t = kC_tC_{O2} = k'\, C_{O2} \qquad (3.16)$$

es decir la velocidad de reacción es directamente proporcional a la concentración de oxígeno.

Si la *etapa controlante* es la *reacción química superficial*, la etapa 1 estará en equilibrio (de constante K_{ad}), la etapa 2 será lenta e irreversible y la 3 rápida e irreversible. En este caso la velocidad vendrá dada por:

$$r = k\, C_{O2\text{-}L} C_{R\text{-}H} \qquad (3.17)$$

y $$C_t = C_L + C_{O2\text{-}L} \qquad (3.18)$$

Recordando que:

$$K_{ad} = \frac{C_{O2-L}}{C_{O2}\, C_L} \qquad (3.19)$$

y por tanto $$C_{O2-L} = K_{ad}\, C_{O2}\, C_L \qquad (3.20)$$

ya que al ser la etapa de adsorción la más lenta los reactivos y los productos estarán en equilibrio. Se deduce:

$$C_t = C_L + K_{ad}\, C_{O2}\, C_L = C_L (1 + K_{ad}\, C_{O2}) \quad ; \quad C_L = \frac{C_t}{1 + K_{ad}\, C_{02}} \qquad (3.21)$$

Entonces

$$r = k\, C_{O2-L}\, C_{R-H} = k\, C_{R-H}\, C_{O2}\, C_L\, K_{ad} = \frac{k\, K_{ad}\, C_t\, C_{R-H}\, C_{O2}}{1 + K_{ad}\, C_{O2}} = \frac{k'\, C_{R-H}\, C_{O2}}{1 + K_{ad}\, C_{O2}}$$

Efectivamente se han comprobado experimentalmente las dos expresiones deducidas. Para cualquier otro mecanismo se pueden obtener las ecuaciones correspondientes. Las expresiones de velocidad coincidirán con las obtenidas experimentalmente, siempre que sean correctas las hipótesis admitidas (mecanismo de Langmuir, etapa controlante, etc...), además de que las restantes etapas de la reacción, las físicas, sean más rápidas. El valor de **r** de las ecuaciones anteriores se puede igualar con cualquiera de las expresiones de velocidad, basadas en la masa de catalizador, volumen del reactor, etc...). De ello dependerá las unidades de la constante o constantes.

A partir de las ecuaciones obtenidas se puede predecir si el modelo es el correcto, cómo variará la velocidad de reacción con la presión total del sistema, o con las concentraciones de los reactivos.

4. Ecuación de velocidad para la difusión externa como etapa limitante

Cuando la resistencia a la difusión externa es más elevada que todas las demás resistencias, la difusión del reactivo desde el seno del fluido hasta la superficie del catalizador es la etapa limitante de la velocidad de reacción. El flujo de reactivo que llega hasta la superficie de catalizador viene regido por el coeficiente de transporte de materia k_c entre el fluido y el sólido. La velocidad en este caso vendría dada por:

$$(-r_A) = -\left(\frac{1}{S_{ex}}\right) \cdot g_A = k_C\left(C_{Ag} - C_{AS}\right) \qquad [\text{kmol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)] \qquad (4.1)$$

donde

k_C = coeficiente individual de transferencia de materia (((kmol/(sm^2)/kmol/m^3))

S_{ex}= Superficie externa de la partícula (m^2)

C_{Ag}= Concentración del reactivo A en el fluido (kmol/m^3)

C_{AS}= Concentración en la superficie (kmol/m^3)

para los casos donde todas las demás etapas sean rápidas incluida la difusión exterior de los productos, C_{AS} es la concentración de equilibrio del reactivo A con los reactivos; si las demás etapas son muy rápidas, incluida la reacción química, y si la reacción es irreversible, entonces C_{AS} vale cero.

La etapa de difusión externa de reactivo suele ser la dominante en las reacciones que transcurren a elevada temperatura y con partículas de catalizador muy pequeñas. En estos casos, la velocidad de la reacción global será la misma para todas las reacciones sólido-fluido, tanto para reacciones catalizadas como para las que no lo son.

El problema cuando la difusión externa es la etapa controlante suele ser el cálculo del coeficiente de transferencia de materia, aunque se puede estimar mediante ecuaciones semiempíricas donde se utilizan módulos adimensionales. Se puede relacionar k_C con el módulo de Sherwood de la siguiente manera:

$$Sh = \frac{(k_C\, d_p)}{D} \qquad (4.2)$$

donde D= Coeficiente de difusión molecular, que se debe conocer o estimar mediante ecuaciones semiempíricas, d_p= Diámetro efectivo de la partícula, es decir, el diámetro de una esfera que tenga la misma área exterior.

Se relaciona el módulo de Sherwood con los números de Reynolds y Schmidt, mediante el parámetro j_D:

$$j_D = \frac{Sh}{\left((Sc)^{1/3}\,\text{Re}\right)} \qquad (4.3)$$

donde: $\mathrm{Re} = \dfrac{d_p\,\rho u}{\mu}$ (4.4) y $Sc = \dfrac{\mu}{(\rho D)}$ (4.5)

siendo *u* la velocidad superficial, calculada como caudal/sección total del reactor.

Para lechos rellenos y para reacciones del tipo A → B en ausencia de inerte (y por tanto hay contradifusión) el valor de j_D depende fundamentalmente del módulo de Reynolds, como se aprecia en la Figura 5 (véase Froment y Bischoff, 1979).

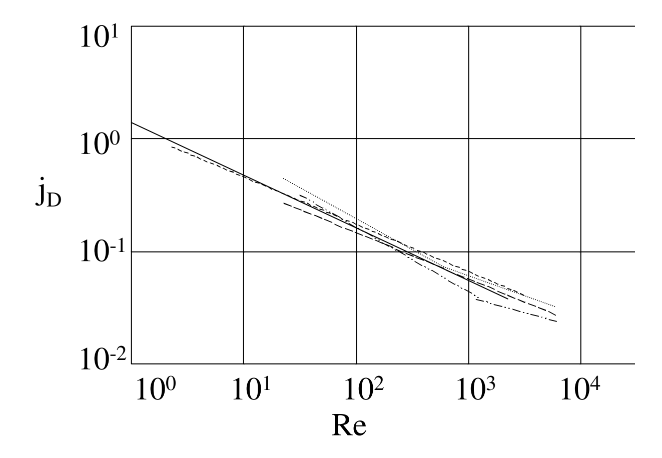


Figura 5. Transferencia de masa entre un fluido y un lecho de partículas, (relación j_D vs Re para distintos autores, véase Froment y Bischoff, 1979).

Existen también expresiones numéricas que relacionan j_D con el módulo de Reynolds, como por ejemplo la ecuación de Thodos:

$$j_D = \frac{0.725}{\left((\mathrm{Re})^{0.41} - 0.15\right)} \qquad (4.6)$$

Cuando no hay contradifusión (hay contradifusión, cuando el número de moles que van hacia la partícula es igual al número de moles que vienen de la partícula), el valor de k_C se obtiene mediante las expresiones anteriores y dividiendo por y_{fA}.

$$k_C = \frac{k_C^o}{y_{fA}} \qquad (4.7)$$

donde k_C^o es el coeficiente individual calculado para contradifusión y y_{fA} es la fracción molar de A, que para un esquema de la reacción aA+bB+...→ rR+sS+...

$$y_{fA} = \frac{(1+\delta_A\, y_A) - (1+\delta_A\, y_{As})}{Ln\left(\dfrac{1+\delta_A\, y_A}{1+\delta_A\, y_{As}}\right)} \quad (4.8) \quad \text{y} \quad \delta_A = \frac{(r+s+...) - (a+b+...)}{a} \quad (4.9)$$

En presencia de una gran cantidad de inerte y_{fA} se debe sustituir por un factor que es igual a la fracción molar de inerte que prácticamente es constante en la capa que rodea la partícula. En las ecuaciones anteriores, y_A es la fracción molar de A en el fluido, y y_{AS} en la superficie.

Con todas estas relaciones se puede estimar el valor del coeficiente k_C.

5. Tipos de difusión interna

El caso en el que aparece una elevada resistencia a la difusión en los poros es un caso complicado, ya que no está relacionado de forma sencilla con las otras etapas.

La expresión general de difusión de un componente A a través de una mezcla gaseosa A+B, viene dada por la ley de Fick:

$$N_A = x_A(N_A + N_B) - c\cdot D_{AB}\cdot\nabla x_A \qquad [\text{kmolA/m}^2\cdot\text{s}] \qquad (5.1)$$

donde la densidad de flujo molar, N_A, depende de dos términos, el primero de ellos consecuencia del movimiento general y el segundo de la difusión. Cuando no hay movimiento global, es decir, si existe contradifusión y ésta solo tiene lugar en la dirección X, se cumple que $N'_A = -N'_B$ y la ecuación anterior se transforma en:

$$N_A = -c\,D_{AB}\left(\frac{dx_A}{dx}\right) \qquad (5.2)$$

y si la concentración es constante:

$$N_A = -D_{AB}\left(\frac{dC_A}{dx}\right) \qquad (5.3)$$

En sistemas multicomponentes, el tratamiento se complica porque el término de desplazamiento global no es despreciable, y las difusividades pueden depender de la composición. En sistemas gaseosos en presencia de una gran cantidad de inerte en reposo y en sistemas líquidos las ecuaciones (5.2) y (5.3) son aplicables. Nótese que las unidades del coeficiente de difusión, por definición, son $m^3_{fluido}/m_{cat}\cdot s$, que usualmente se indican como m^2/s.

El valor de D_{AB} varía con la temperatura y la presión de diferente forma según el tipo de difusión.

Los catalizadores industriales tienen una superficie interna S_g que varía de 10 a 2000 m^2/g. Dentro de la partícula catalítica, hay una distribución de poros, denominándose:

- macroporos: anchura superior a 50 nm (geles porosos, vidrios)

- mesoporos: anchuras entre 2 y 50 nm (arcillas, tamices moleculares de sílice-alúminas)

- microporos: anchuras inferior a 2 nm (zeolitas, carbones activos).

Esta distribución de poros se puede estimar mediante isotermas de adsorción con N_2, CO_2, butano, porosimetría de mercurio, etc. Una distribución típica de la distribución de poros puede observarse en la Figura 6, donde se ha representado $\Delta V/\Delta \ln r$ en función del radio de poro "r", y siendo "v" el volumen de los poros que tienen un radio menor o igual a "r". En el pellet 1, la mayor parte de los poros están en el rango 20 a 200 Amstrong (2 a 20 nm). Se define la porosidad interna ε como la fracción volumétrica de huecos internos. Para los catalizadores mencionados ε = 0.85 y ε = 0.59. Suponiendo que los poros fueran cilíndricos, el radio medio del poro $\bar{r}$ se puede calcular mediante la relación:

$$\bar{r} = \frac{2\varepsilon}{\rho_s S_g} \qquad (5.4)$$

siendo ρ_s la densidad aparente del sólido (masa de sólido/volumen total incluyendo poros) y S_g la superficie específica interna (m^2/g).

La difusión interna de un compuesto A a través de un catalizador puede tener lugar por alguno de los siguientes mecanismos, reflejados en la Figura 7.

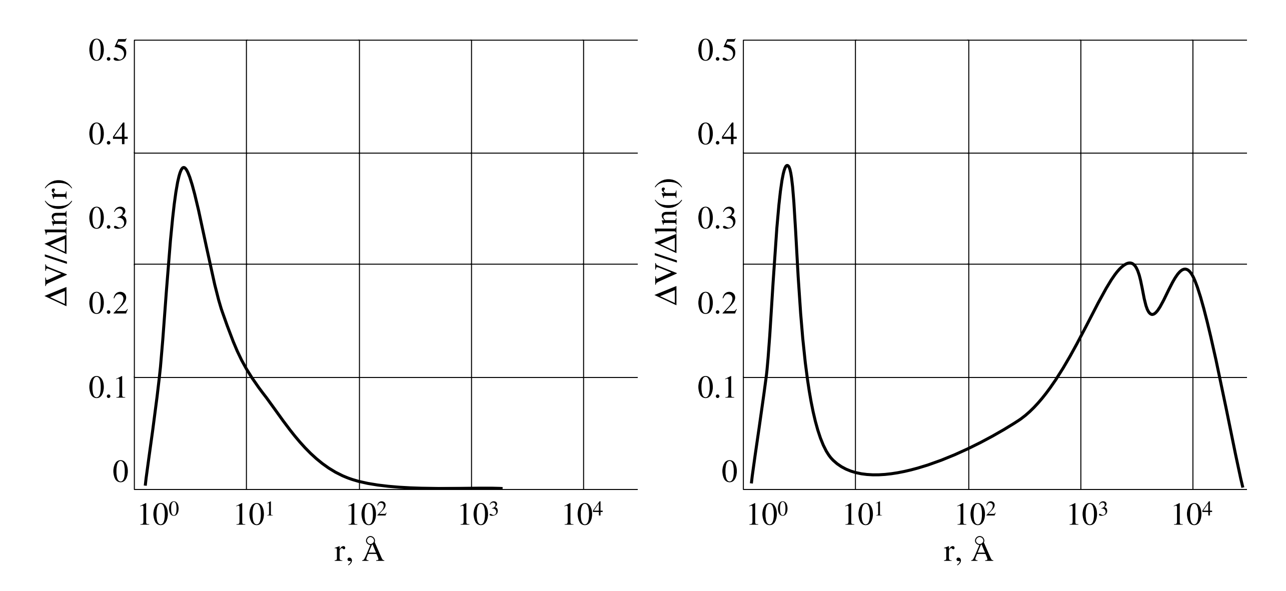


Figura 6. Distribución de tamaños de poro en catalizadores.

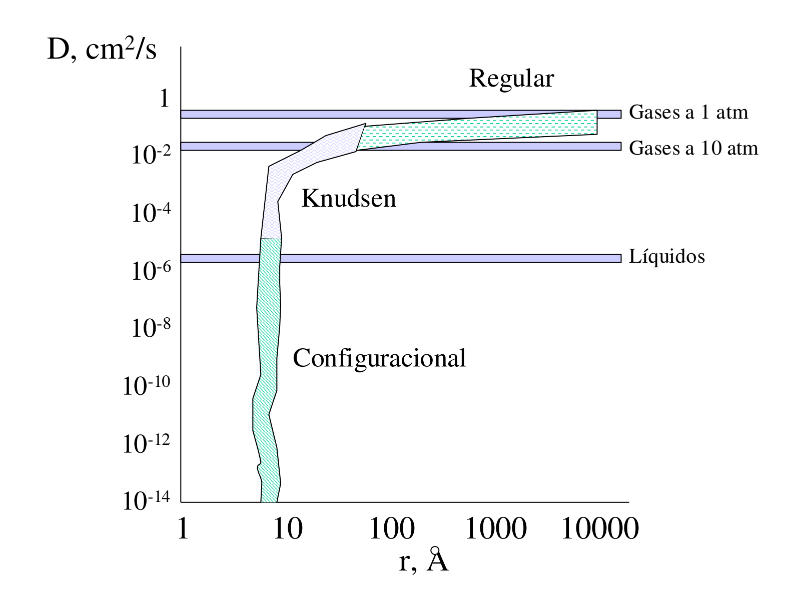


Figura 7. Tipos de difusión en procesos catalíticos gas-sólido.

1-A través de poros muy pequeños, el tamaño de las moléculas es del orden del tamaño de los poros, por lo que unas podrán pasar y otras no, y a la vez las que pasan quizás solo pueden hacerlo longitudinalmente y no transversalmente. Por tanto en este caso la difusividad puede variar entre cero hasta algunos valores finitos, pero muy bajos. Esta difusividad se le conoce con el nombre de **difusividad configuracional**.

2-Para tamaños de poro del orden de 2 a 100 nm, el tamaño es del orden del recorrido libre medio de las moléculas y el choque pared-molécula tiene tanta incidencia como el choque molécula-molécula. Esta difusividad puede ser frecuente

para gases, y se conoce con el nombre de **difusividad de Knudsen D_{KA}**, que se calcula mediante la expresión:

$$D_{KA} = \frac{4}{3} r \left(\frac{2}{\pi} \frac{RT}{M_A} \right)^{1/2} \qquad (5.5)$$

donde M_A es el peso molecular de la sustancia que se difunde, *'r'* es el radio del poro donde tiene lugar la difusión y π es el número pi.

3- A tamaños superiores a 100 nm, tiene lugar la **difusión ordinaría** (difusión molecular por choque molécula-molécula).

Para tamaños intermedios de poros (entre los correspondientes a la difusión de Knudsen y la difusión ordinaria), la difusividad D_M para el caso de A↔B o un sistema con una gran proporción de inerte, se puede calcular como:

$$\frac{1}{D_M} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{KA}} \qquad (5.6)$$

En los catalizadores porosos, y para un proceso A↔B, o en sistemas con gran proporción de inerte, la ley de difusión se aplica como

$$N_A = -D_e \cdot \left(\frac{dC_A}{dx} \right) \qquad (5.7)$$

siendo N_A la densidad de flujo, definida como los kmoles de A/s que se difunden por unidad de área normal total, incluyendo la ocupada por los sólidos. Teniendo en cuenta que la sección libre de paso de los huecos es $S\varepsilon$, el coeficiente de difusión sería $D_M\varepsilon$, pero debido al aumento de recorrido que tienen que hacer las moléculas, se considera la siguiente relación:

$$D_e = \frac{D_M \varepsilon}{\tau} \qquad (5.8)$$

donde τ es el factor de tortuosidad (valor frecuente 3 ó 4 ó $1/\varepsilon$).

Las expresiones anteriores son válidas cuando hay contradifusión molecular (A↔B) o el proceso tiene lugar en gran presencia de un inerte y referido normalmente a mezclas gaseosas. En sistemas multicomponentes debe hacerse un tratamiento particularizado, teniendo en cuenta que los reactivos van hacia el interior de las partículas, y los productos hacia fuera. El o los coeficientes de difusión efectivos deben de tener en cuenta estas consideraciones (consultar

bibliografía para ampliación de estos aspectos). Cuando hay distribución de poros, es posible que para los pequeños la difusividad de Knudsen sea controlante y para los mayores no; en este caso deben usarse las expresiones correctas (consultar bibliografía).

6. Velocidad de reacción cuando la difusión interna es lenta

6.1. Caso general de primer orden

Se considerará el caso de una molécula de reactivo A, en un sistema de reacción A→B, o en un sistema que difunde a través de una pastilla porosa plana, en la cual se está produciendo una reacción de primer orden, como se aprecia en la Figura 8.

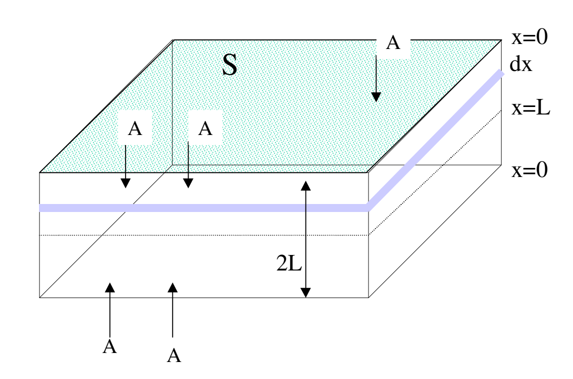


Figura 8. Pastilla porosa con entrada de reactivo A por ambas caras

Realizando un balance de materia en régimen estacionario para el reactivo A en el dV =S dx de la pastilla considerado, se obtiene:

Salida - entrada + acumulación = generación [kmolA/s]

$$N_A\big|_{x+dx} S - N_A\big|_x S + 0 = r_A \cdot dV = r_A \cdot S \cdot dx \qquad (6.1)$$

siendo N_A la densidad de flujo de A (kmol A/(s.m^2)) y r_A la velocidad de reacción de A (kmol A/(s m^3 cat)), que se va a suponer que es de primer orden, por lo que se deduce:

$$\frac{dN_A}{dx} = r_A = -k \cdot C_A \qquad (6.2) \qquad \text{y de aquí} \qquad \frac{d\left(-D_e \frac{dC_A}{dx}\right)}{dx} = -k\, C_A \qquad (6.3)$$

donde k es la constante de la reacción de primer orden [$m^3_{fluido}/(m^3_{cat}.s)$], D_e es la difusividad a través de la mezcla gaseosa (como ya se ha indicado, con unidades de $m^3_{fluido}/m_{cat} \cdot s$).

Por lo tanto, en este caso particular:

$$-D_e \frac{d^2 C_A}{dx^2} = -k\, C_A \qquad (6.4) \qquad o \qquad D_e \frac{d^2 C_A}{dx^2} - k\, C_A = 0 \qquad (6.5)$$

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \left(\frac{k}{D_e}\right) C_A = 0 \qquad (6.6)$$

La solución general de esta ecuación diferencial es:

$$C_A = M_1 \cdot e^{mx} + M_2 \cdot e^{-mx} \qquad (6.7)$$

donde el valor de *m* viene dado por:

$$m = \left(\frac{k}{D_e}\right)^{1/2} \qquad (6.8)$$

Este módulo *m*, según lo expuesto anteriormente, tiene las unidades de $1/m_{cat}$.

Los valores $\mathbf{M_1}$ y $\mathbf{M_2}$ son unas constantes que pueden ser determinadas por las condiciones de contorno. Una de estas condiciones es que en la superficie de la pastilla la concentración de **A** es igual a la que existe en el seno del fluido. La otra supone que la variación de la concentración en la mitad de la pastilla porosa es cero.

1) $C_A = C_{As}$, para x = 0 (6.9)

2) $dC_A/dx = 0$, para x = L (6.10)

Si tenemos en cuenta la simetría de la pastilla, la condición 2 no es más que indicar que en el centro la concentración de A presentará un mínimo. La condición 1, es también lógica.

A partir de aquí, se obtiene:

$$M_1 = \frac{C_{A_s}\, e^{-mL}}{e^{mL} + e^{-mL}} \qquad M_2 = \frac{C_{A_s}\, e^{mL}}{e^{mL} + e^{-mL}} \qquad (6.11)$$

y por lo tanto:

$$\frac{C_A}{C_{A_s}} = \frac{e^{m(L-x)} + e^{-m(L-x)}}{e^{mL} + e^{-mL}} = \frac{\cosh[m(L-x)]}{\cosh(mL)} \qquad (6.12)$$

(Función matemática: cosh $\alpha=(e^{\alpha}+e^{-\alpha})/2$, senh $\alpha=(e^{\alpha}-e^{-\alpha})/2$; tanh $\alpha=(e^{\alpha}-e^{-\alpha})/(e^{\alpha}+e^{-\alpha})$)

A la vista de esta ecuación se puede deducir que se produce un descenso de la concentración de reactivo conforme éste va avanzando hacia el interior de la pastilla. Este descenso depende de una magnitud adimensional mL, que se define como *módulo Φ de Thiele*. En la Figura 9 se representan distintas gráficas C_A/C_{As} vs (1-x/L) para diferentes valores del módulo de Thiele.

Si solo existe difusión a través del eje x, se pueden calcular las densidades de flujo de entrada y salida y, multiplicando por la sección, los correspondientes flujos.

Puede observarse que cuanto mayor es el módulo de Thiele, o sea, cuanto más rápida sea la reacción frente a la difusión, más pronunciada será la disminución de la concentración de A. Sin embargo, para valores del módulo de Thiele pequeños, la difusión a través de la pastilla es muy rápida y la concentración de A no varía mucho.

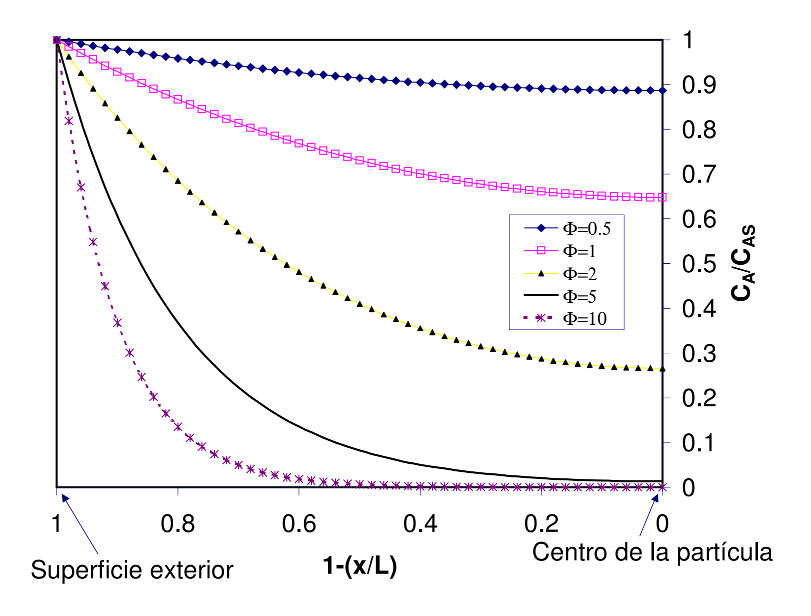


Figura 9. Variación de la concentración de A frente a la distancia *x*.

Para determinar la disminución de la velocidad de la reacción en el caso en el que la difusión a través de la pastilla porosa sea importante, se introduce una nueva magnitud, el factor de eficacia, que se expresa por:

$$\eta = \frac{generación\ real\ (kmol\ A/s)}{generación\ sin\ efecto\ de\ difusión\ interna (kmol\ A/s)} = \frac{velocidad\ real\ media\ (kmol\ A/(s\,m^3\ cat))}{velocidad\ media\ sin\ efecto\ de\ difusión\ interna (kmol\ A/(s\ m^3\ cat))}$$

$$\eta = \frac{\overline{\left(-r_A'''\right)}}{\left(-r_A'''\right)_{\sin\, difusion}} = \frac{\dfrac{\int_0^V (-r_A''')dV}{V}}{kC_{As}} = \frac{\int_0^V (-r_A''')dL}{kC_{As}L} = \frac{\int_0^V (-D_e \dfrac{dC_A}{dx})dL}{kC_{As}L} = \frac{+D_e \left.\dfrac{dC_A}{dx}\right|_{x=0}}{kC_{As}L} \quad (6.13)$$

donde $\left(-r_A'''\right)$ y $\overline{\left(-r_A'''\right)}$ se expresan en (kmoles de A/(m^3_{cat}·s), V es el volumen de la partícula catalítica y S_{total} representa la superficie total por la que hay entrada de reactivo A (en el caso considerado S_{total} = 2 S). Nótese la diferencia entre la velocidad real media $\overline{\left(-r_A'''\right)}$ que puede ser determinada experimentalmente, y la velocidad $\left(-r_A'''\right)$en cada capa de la partícula porosa.

Luego $\overline{\left(-r_A\right)} = k\, C_{As}\, \eta$ (6.14)

lo cual es una expresión muy cómoda para trabajar, ya que el factor de eficacia modifica la velocidad de reacción según el efecto de la difusión.

Tomando la ecuación del perfil de concentración obtenido (ec. 6.12) se obtiene:

$$\frac{dC_A}{dx} = \frac{C_{As}}{\cosh(mL)}(-m)(senh(m(L-x)))$$

que para x=0 proporciona:

$$\left.\frac{dC_A}{dx}\right|_{x=0} = -\frac{m\, C_{As}}{\cosh(mL)} senh(mL\tilde{N}) = -mC_{As} \tanh(mL)$$

Introduciendo esta ecuación en (6.14) obtenemos:

$$\eta = \frac{\tanh\ (mL)}{mL} \quad (6.15)$$

Teniendo en cuenta los datos de esta gráfica (6.2) se pueden hacer dos aproximaciones para simplificar la velocidad de reacción obtenida:

- Cuando no hay resistencia a la difusión en la pastilla,(Φ=mL<0.4), η≅1, y:

$$\overline{\left(-r_A\right)} = k\, C_{A_s} \quad (6.16)$$

- Cuando la resistencia a la difusión es importante,(Φ=mL>4), η≅1/mL, y:

$$\overline{\left(-r_A\right)} = \frac{k\ C_{A_s}}{mL} = \frac{C_{A_s}\left[(k\ D_e)^{1/2}\right]}{L} \quad (6.17)$$

En principio, podría parecer que la difusión en la pastilla puede considerarse como un factor multiplicativo correctivo de cualquiera de los casos anteriores, utilizando η. Pero esto no es así, ya que este factor lleva implícito en su coeficiente cinético un término de reacción en la superficie además del término de difusión en la misma.

El problema planteado para la pastilla porosa con transporte de A a través de las dos caras, se puede plantear para otros casos: pastilla porosa permeable a los reactivos y productos por una sola cara, pellets cilíndricos y partículas esféricas. Para el caso de la pastilla porosa permeable sola por una cara, la solución es exactamente la misma que el problema resuelto anteriormente pero considerando "L" al espesor total. Para los otros dos casos, pellets cilíndricos y partículas esféricas, existen soluciones analíticas exactas. No obstante, introduciendo una longitud característica L (definida como L = Volumen de la partícula/Superficie externa) las soluciones analíticas son muy próximas, tal como se indica en la Figura 10 (en esta figura, L es la longitud característica, no es el radio). Esta longitud característica se define por tanto como:

- Placa plana sin efectos de extremos con difusión por ambas caras:
  L = (mitad del espesor)
- Placa plana sin efectos de extremos con difusión por una cara:
  L = (espesor)
- Pastillas cilíndricas largas: L = radio /2
- Pastillas esféricas: L = radio/3
- Para pastillas que no se puedan clasificar dentro de las anteriores:

L ≅ (volumen de la pastilla)/(superficie exterior disponible para la entrada y difusión del reactivo).

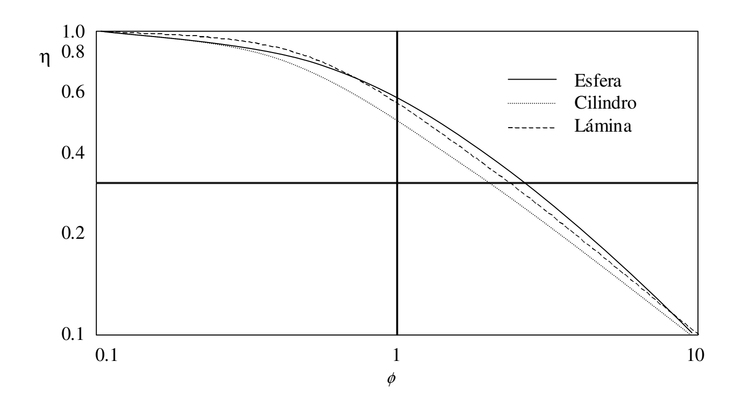


Figura 10. Variación del factor de eficacia frente al módulo de Thiele

El error más grande se obtiene en las zonas centrales de la curva, donde se comprobó que está por debajo del 18%.

6.2. Caso en que el producto tenga problemas de difusión interna

Otro caso posible, poco analizado en los libros de texto, es el del producto B (siguiendo con el esquema A→B) con una resistencia no despreciable a la difusión dentro de la pastilla porosa. Se analiza a continuación el caso de una pastilla porosa plana, con salida de producto B por ambas caras y en la que se está produciendo una reacción de primer orden. Realizando un balance de materia en régimen estacionario para el producto A en el dV =S dx de la pastilla considerado, se obtiene:

Salida - entrada + acumulación = generación [kmolB/s]

$$-N_B\big|_{x+dx} S + N_B\big|_{x} S + 0 = r_B \cdot dV = r_B \cdot S \cdot dx \qquad (6.18)$$

En este caso el signo de los flujos molares de B es el contrario que el de los N_A. Si, como anteriormente, se trata de una ecuación de primer orden, y utilizando la ley de Fick para la difusión de B:

$r_B = k\, C_{As}$ ya que C_A es constante dentro de la pastilla

$N_B = -D_e \dfrac{dC_B}{dx}$ ley de Fick para el componente B

se obtiene:

$$\frac{d\left(-D_e \dfrac{dC_B}{dx}\right)}{dx} = -D_e \frac{d^2C_B}{dx^2} = -k \cdot C_{As} \quad \therefore \quad \frac{d^2C_B}{dx^2} = \frac{k\ C_{As}}{D_e} \qquad (6.19)$$

Como vemos, en este caso la derivada segunda de la concentración es una constante. Si se integra la ecuación, resulta:

$$\frac{dC_B}{dx} = \frac{k \cdot C_{As}}{D_e} x + \theta_1 \qquad (6.20)$$

$$C_B = \frac{k \cdot C_{As}}{D_e} \frac{x^2}{2} + \theta_1 x + \theta_2 \qquad (6.21)$$

donde θ_1 y θ_2 son constantes de integración que es necesario determinar.

Las condiciones de contorno del sistema son similares a las condiciones estudiadas en el caso del reactivo A con problemas de difusión. Así, se tiene:

1) $C_B = C_{Bs}$, para x = 0 (6.22)

2) $dC_B/dx = 0$, para x = L (6.23)

En este caso la condición 2 indica que en el centro de la pastilla, la concentración de B presentará un máximo. La condición 1, es también lógica.

Aplicando las condiciones a la ecuación (6.21) se llega a:

$$\theta_1 = -\frac{kC_{As}L}{D_e} \quad \text{y} \quad \theta_2 = C_{Bs} \tag{6.24}$$

con lo que, sustituyendo y reordenando:

$$C_B = C_{Bs} + \frac{k\,C_{As}}{D_e}\left(\frac{x^2}{2} - Lx\right) \quad \therefore \quad \frac{C_B - C_{Bs}}{C_{As}} = \frac{k}{D_e}\left(\frac{x^2}{2} - Lx\right) \tag{6.25}$$

Esta ecuación se ha representado en la Figura 11 para varios valores de $m=(k/D_e)^{1/2}$, suponiendo $C_{Bs}=0.1$ y $C_{As}=1$.

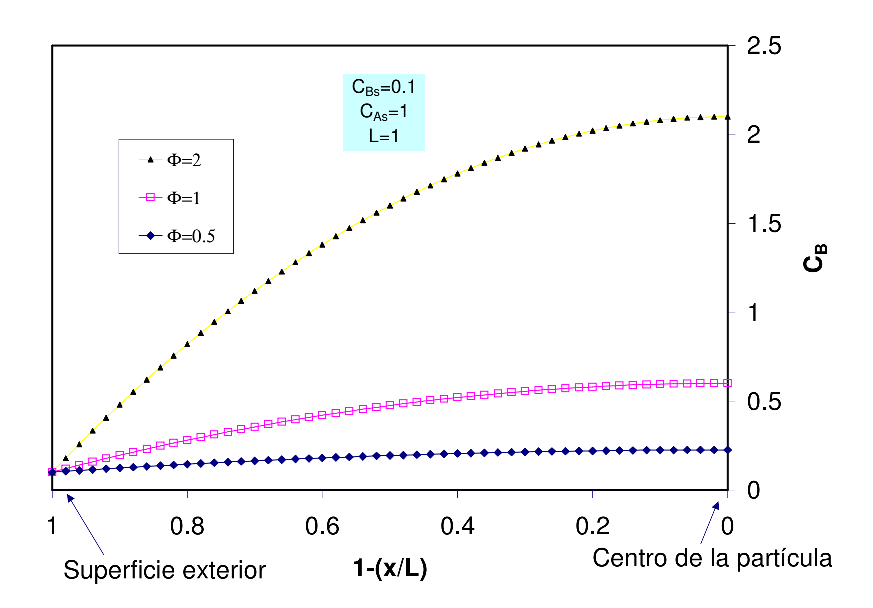


Figura 11. Variación de la concentración de B frente a la distancia.

Como era de esperar, cuanto mayor es el módulo de Thiele (mayor velocidad de reacción química frente a la difusión), los perfiles de concentración se hacen más pronunciados.

6.3. Mezclas de partículas de formas y tamaños diferentes

Cuando se tiene una gran cantidad de partículas de formas y tamaños distintos, se debe aplicar el factor de eficacia medio que se puede calcular de la siguiente manera:

$$\eta = \eta_1 \cdot f_1 + \eta_2 \cdot f_2 + \ldots \qquad (6.26)$$

donde $\mathbf{f_1}$, $\mathbf{f_2}$,... son las fracciones volumétricas de partículas con tamaños distintos respectivamente.

6.4. Cinética de reacción arbitraria

Para una reacción reversible de primer orden, con difusión rápida de los productos y por tanto con concentración constante dentro de la partícula, se puede deducir que el factor de eficacia viene dado por

$$mL = L\left[\frac{k}{D_e\,\xi_{Ae}}\right]^{1/2} \qquad (6.27)$$

siendo ξ_{Ae} el grado de conversión de A en equilibrio con los productos de reacción (en el caso de que la difusión de los productos sea también importante, se deben plantear las correspondientes ecuaciones y resolverlas numéricamente).

Aris y Thiele construyeron una gráfica que representaba el factor de eficacia, η, frente al módulo de Thiele, **mL**, para cinéticas de orden distinto a uno. Se encontró que para reacciones con orden n, estas curvas se aproximaban mucho a la curva correspondiente de primer orden, (Figura 12), generalizando el módulo de Thiele mediante la expresión:

$$mL = L\left[\frac{k\,C_{As}^{n-1}(n+1)}{2D_e}\right]^{1/2} \qquad (6.28)$$

siendo C_{As} la concentración de C_A en la superficie exterior de la partícula.

En ambas expresiones (6.27) y (6.28), D_e es la difusividad efectiva del fluido en el sólido.

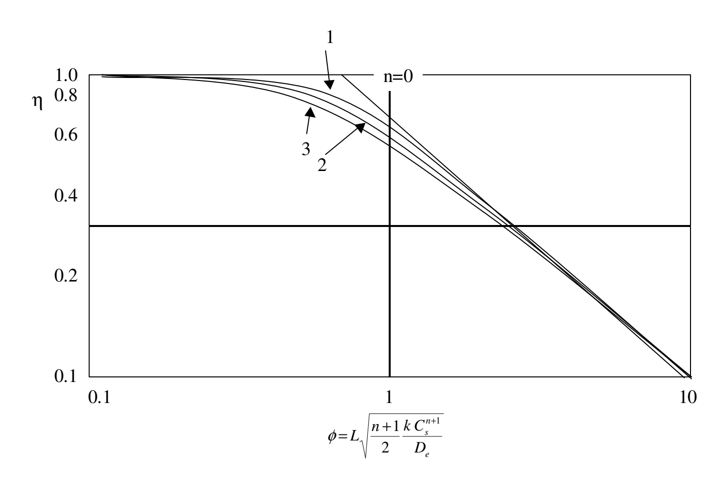


Figura 12. Factor de eficacia y módulo de Thiele generalizado.

6.5. Ensayo de un catalizador con efectos importantes de difusión interna

Supóngase una reacción en la que se ha determinado la velocidad experimental y en la que la resistencia a la difusión externa es despreciable. En este apartado se intentará determinar si la difusión interna puede o no ser importante. Para ello, se estudian por separado las reacciones de orden uno y las de orden n.

1. Reacciones de primer orden.- La velocidad de reacción cuando se considera la difusión en una partícula catalítica es:

$$(-r_A) = k\,C_{As}\,\eta \qquad (6.29)$$

donde las unidades de $(-r_A)$ dependen de las unidades en que se exprese la constante cinética.

Teniendo en cuenta el módulo de Thiele, se puede deducir que

$$\frac{-r_A\,L^2}{D_e\,C_{As}} = \eta\,(mL)^2 \qquad (6.30)$$

Este es el llamado módulo de Weisz (We).

Según la gráfica de la figura 12:

- Cuando la resistencia a la difusión interna es despreciable, se tiene que $mL < 0.4 \rightarrow \eta \approx 0.95\text{-}1 \rightarrow \eta(mL)^2 << 1$, tendremos que $-r_A = kC_{AS}$ y:

$$\frac{-r_A \cdot L^2}{D_e \cdot C_{As}} < 0.15 \qquad (6.31)$$

- Sin embargo, en el caso en que la difusión en los poros sea importante se tiene que mL >4, y η = 1/(mL) por lo que $-r_A=kC_{AS}/mL$ y entonces:

$$\frac{-r_A \cdot L^2}{D_e \cdot C_{A_s}} > 4 \qquad (6.32)$$

2. Reacciones de orden n.- Cuando la ecuación cinética es del tipo $r_A=k \cdot f(C_{As})$, se puede introducir la expresión generalizada del módulo de Thiele descrita anteriormente y se obtienen las expresiones correspondientes, del tipo:

$$\frac{-r_A\, L^2}{D_e\, C_{As}^n} = \eta\, (mL)^2 \qquad (6.33)$$

7. Efecto de la temperatura en la velocidad de reacción

Cuando la reacción es tan rápida que no permite que el calor absorbido o desprendido en las proximidades de la superficie del catalizador o dentro de éste se disipe, habrá que tener en cuenta la contribución de este efecto en la velocidad de reacción.

Si la reacción es exotérmica convendrá favorecer las condiciones para que se produzca una reacción no isotérmica, ya que se tendrán temperaturas elevadas cerca de la superficie del catalizador y la reacción se llevará a cabo más rápidamente, (siempre que el aumento de la temperatura no conlleve a condiciones adversas como la posible descomposición del reactivo). Para reacciones endotérmicas, siguiendo el mismo razonamiento, convendrá trabajar siempre en condiciones isotérmicas.

Se pueden considerar dos gradientes de temperatura distintos:

7. 1. Gradiente externo de temperatura entre el medio y la superficie de la partícula

Se presenta cuando existe una diferencia de temperatura entre la superficie del catalizador y el fluido externo. El calor cedido al fluido debe ser igual al generado en la superficie del catalizador:

$$Q_{generado} = V_{cat.}\left(-r_A^{''''}\right)\left(-\Delta H_r\right) \qquad (7.1)$$

$$Q_{cedido} = h\, S_{cat.}\left(T_s - T_g\right) \qquad (7.2)$$

donde Q viene dado en J/s, ($-r'''_A$) en kmol A/(s m^3 catal), (ΔH_r) la entalpia de reacción en J/kmol A, V_{cat} el volumen de la pastilla, S_{cat} la superficie exterior de la pastilla, T_s la temperatura de la superficie de la partícula, T_g la temperatura del fluido que rodea a la partícula y h el coeficiente individual de transporte de calor (J/(sm^2°C)). Igualando estas dos expresiones, se puede llegar a:

$$\Delta T_{película} = (T_s - T_g) = \frac{L(-r'''_A)(-\Delta H_r)}{h} \qquad (7.3)$$

siendo L la longitud característica V_{cat}/S_{cat}.

El valor de **h** puede calcularse en algunos casos introduciendo el parámetro j_H:

$$j_H = \left(\frac{h}{C_p\, u\, \rho}\right) \Pr^{2/3} \qquad (7.4)$$

siendo (u·ρ) el gasto másico, Pr el número de Prandt = $\frac{C_P \cdot \mu}{K_{term}}$, C_p el calor específico del fluido, y K_{term} la conductividad térmica del fluido.

En la Figura 13 se muestran los resultados obtenidos por distintos autores al correlacionar j_H frente al número de Reynolds para un lecho relleno.

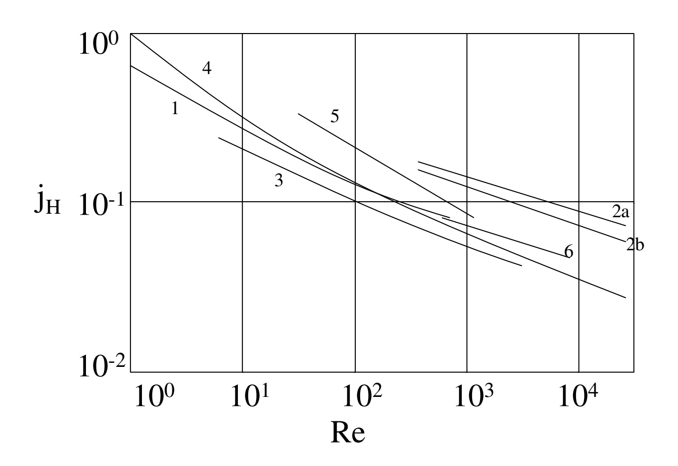


Figura 13. Representación de j_H frente al número de Reynolds. Curva 1: Wilke y Hougen. Curva 2: Baumeister y Bennett (a) para dt/dp>20, (b) para dt/dp<20. Curva 3: Glaser y Thodos. Curva 4: Acetis y Thodos. Curva 5: Sen Gupta y Thodos. Curva 6: Handley y Heggs.

Con los datos de la gráfica anterior puede ser determinado $\mathbf{j_H}$ y a partir de él, el valor del coeficiente individual, **h**. Para reacciones de primer orden en una reacción entre gases, en el caso en que exista contradifusión se cumple que:

$$\Delta T = 0.7\left(\frac{-\Delta H_r}{M_m C_P}\right)(y_A - y_{As})$$

En esta ecuación M_m es el peso molecular medio del gas. En el caso en que no exista una diferencia notable entre las fracciones molares de A en la superficie y en el seno del fluido, esto es, en el caso en que no existan problemas de difusión externa, la diferencia de temperatura también sería cero. Si no existe contradifusión la ecuación correspondiente vendría dividida por el factor y_{fA}.

La máxima diferencia de temperatura se producirá cuando la reacción sea completa y rápida (esto es, y_{As}=0), por lo que:

$$(\Delta T)_{\max} = 0.7\left[\frac{(-\Delta H_r)}{M_m C_p}\right]$$

que en el caso en que no exista contradifusión se modificaría a:

$$(\Delta T)_{\max} = \frac{0.7}{y_{fA}}\left[\frac{(-\Delta H_r)}{M_m C_p}\right] = 0.7\left[\frac{(-\Delta H_r)}{M_m C_p}\right]\frac{\ln(1+\delta_A y_A)}{\delta_A y_A}$$

donde δ_A es la expansión molar del compuesto, es decir, la diferencia de la suma de los coeficientes estequiométricos de reactivos y productos, y π la presión total.

7.2. Gradiente de temperatura en el interior de la partícula

Se produce cuando existen diferentes temperaturas en distintos puntos de la pastilla de catalizador. Prater demostró que este efecto es el mismo para distintas formas geométricas de partícula y para reacciones de diferentes órdenes. El estudio de este fenómeno se basa en que la temperatura y la concentración dentro de la partícula vienen determinadas por ecuaciones diferenciales semejantes. Prater demostró que para cualquier punto de la pastilla se cumple:

$$-k_{ef}\left(\frac{dT}{dx}\right) = D_e\left(\frac{dC_A}{dx}\right)(-\Delta H_r) \qquad (7.5)$$

siendo k_{ef} la conductividad efectiva del catalizador, que integrando:

$$\Delta T_{partícula} = (T_{centro} - T_s) = \frac{[D_e (C_{As} - C_{Acentro})(-\Delta H_r)]}{k_{ef}} \qquad (7.6)$$

De nuevo se obtiene que en el caso de no resistencia a la difusión, es decir, cuando C_{As}=$C_{Acentro}$, la diferencia de temperatura es cero. Esta expresión permite conocer el valor de $\Delta T_{particula}$ si se conoce T_{centro} y un valor límite cuando $C_{Acentro}$=0. Para el gradiente de temperatura dentro de la partícula, se ha representado el valor del factor de eficacia η, frente al módulo adimensional de Thiele generalizado, para reacciones de primer orden obtenido por simulación numérica (Figura 14). En esta figura, la curva correspondiente a β=0 corresponderá con la representada anteriormente en el caso del régimen isotermo (figuras 10 y 12). Puede observarse que para reacciones exotérmicas, el factor de eficacia global puede ser mayor que la unidad. Este comportamiento está basado en que con el suficiente incremento de temperatura causado por las limitaciones en la trasferencia de calor, el aumento en la constante cinética compensa la disminución en la concentración de reactivos, de forma que la velocidad de reacción es mayor que en las condiciones de la superficie.

Se puede observar que, para un intervalo estrecho de valores del módulo de Thiele, se produce así la multiplicidad de estados estacionarios. Se puede deducir que los dos estados extremos son estables y es inestable el estado intermedio. En la Figura 14 se ha presentado los casos A, B y C para un determinado valor del módulo de Thiele, es decir, para una reacción dada, con un catalizador dado, de los cuales sólo A y C son estables. Cuál de los dos prevalezca es función de por dónde se llegue al sistema y de las condiciones iniciales. En la práctica ordinaria es extraño encontrar estos casos. También es importante indicar que en ciertas regiones cercanas a la parte vertical de la curva, un pequeño cambio en el módulo de Thiele puede causar un gran cambio en el factor de eficacia.

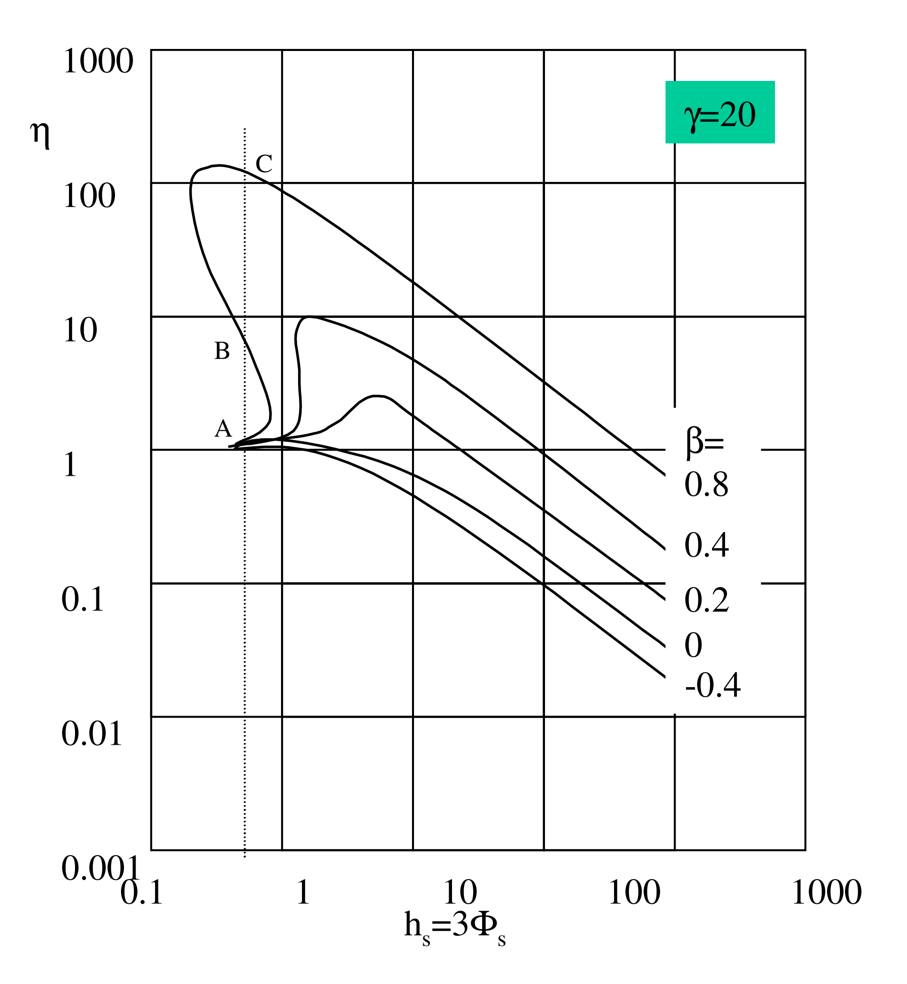


Figura 14. Factor de eficacia en procesos no isotermos para sistema con ley cinética de primer orden. $\beta = \Delta T_{max}/T_s$, $\gamma = E/RT_s$. Eje X: Modulo de Thiele en la superficie. Eje Y: Factor de eficacia.

En la bibliografía, se pueden localizar muchas otras expresiones exactas o aproximadas para calcular el factor de eficacia en diferentes casos: sistemas distintos de A↔R, cinéticas de orden diferente a la unidad, control de difusión interna y externa de materia simultáneamente, etc...

8. Tipos de reactores

El contacto de un reactivo gaseoso con un catalizador sólido se puede hacer de diversas formas, cada una de las cuales posee ventajas y desventajas sobre el resto.

Según el tipo de contacto los reactores pueden dividirse en dos grandes grupos:

1. Reactores de lecho fijo.

2. Reactores de lecho fluidizado.

Si se comparan entre sí, se puede observar lo siguiente:

- La circulación de gases a través de lechos fijos se aproxima al flujo en pistón, y es completamente diferente a la circulación en lechos fluidizados, donde el flujo no está bien definido pero sí se sabe que es muy diferente al flujo pistón y que puede presentar un gran bypass, debido a que parte del gas pasa en forma de burbujas. Esto hace que el contacto no sea efectivo necesitándose mucho catalizador si se quieren conversiones altas. Si para el caso estudiado la eficacia del contacto es muy importante es mejor usar un reactor de lecho fijo.

- Es difícil controlar la temperatura en los lechos fijos sobre todo si éstos son grandes ya que su conductividad de calor es baja, por lo tanto, en reacciones muy exotérmicas se formarán zonas calientes o frentes calientes móviles que pueden perjudicar al catalizador e incluso desactivarlo. Esto no ocurre en los lechos fluidizados donde al existir una mezcla rápida se puede igualar fácilmente la temperatura trabajando prácticamente en condiciones isotermas. Si el problema en cuestión requiere un alto control de la temperatura no pudiendo ésta variar mucho, lo mejor es usar un reactor de lecho fluidizado.

- En los lechos fijos no se puede emplear un catalizador de un tamaño muy pequeño ya que se formarían tapones y habría grandes pérdidas de presión; sin embargo en lechos fluidizados esto no ocurre y se pueden emplear catalizadores de pequeño tamaño, lo que hace que se utilicen los mismos de un forma mucho más eficaz. Por lo tanto si la reacción química es muy rápida y las etapas lentas son la difusión externa e interna, interesará que el catalizador sea lo más pequeño posible para que exista la mayor superficie de reacción disponible y por tanto se debe usar lecho fluidizado.

- Si el catalizador utilizado en el proceso se desactiva fácilmente y hay que regenerarlo muy a menudo, es mejor usar lecho fluidizado ya que al comportarse los sólidos como un fluido se pueden manejar mucho más fácilmente y puede haber una recirculación de sólidos desde un lecho de reacción a un lecho de regeneración.

Los distintos tipos de diseño de estos dos grupos de reactores principales son:

a) Para lecho fijo

1. Lecho de relleno típico con refrigeración externa, lo que hace que el interior del reactor esté mucho más caliente que las paredes. Si en su interior se

produce una reacción exotérmica, se producen gradientes radiales de todos los tipos (de materia.- al producirse la reacción más rápidamente en el interior por estar más caliente, de calor.- por la diferencia de temperatura).

2. Lecho de relleno pero donde se ha introducido también refrigeración en el interior del lecho para evitar el problema de las zonas calientes que se ha visto en el punto anterior.

3. Lecho de relleno dividido en distintas etapas y donde se produce refrigeración entre cada una de ellas, pudiendo estar todo esto colocado en la misma carcasa o instalado por separado. Como la velocidad es mucho más rápida al principio se suele colocar una menor cantidad de catalizador en la primera etapa e ir aumentando esta cantidad progresivamente en las distintas etapas, para evitar una alta conversión en la primera etapa y un aumento muy grande de temperatura.

ii) Para lecho fluidizado:

1. Lecho fluidizado simple usado cuando el catalizador es estable y no necesita regenerarse. Existe un intercambiador de calor que se introduce en el reactor para un mejor control de la temperatura y evitar un gran calentamiento o enfriamiento del mismo.

2. Lecho fluidizado usado cuando el catalizador debe regenerarse continuamente. En este caso se suelen utilizar dos lechos fluidizados: uno de reacción donde se introducen los reactivos, y otro de regeneración del catalizador.

3. Lecho fluidizado de múltiples etapas con circulación de sólidos y mezcla reactiva en contracorriente, donde se evitan aumentos grandes de temperatura y se va a regenerar el catalizador.

4. Reactor de lecho móvil. Un reactor intermedio entre los dos grandes grupos anteriores (lecho fijo y lecho fluidizado) es el reactor de lecho móvil, parecido a los de lecho fijo en que el flujo del sólidos es como en el flujo pistón. No se puede usar catalizadores de tamaño pequeño (para evitar apelmazamientos). Por otra parte permite un fácil manejo del catalizador con lo que el coste se reduce.

Para un buen diseño hay que tener en cuenta numerosos factores, pudiendo ocurrir que el mejor diseño se obtiene al combinar alguno de los tipos anteriores. Ejemplo: si se quisiera conseguir una alta conversión en reacciones muy exotérmicas lo mejor será usar primero un reactor de lecho fluidizado con lo que se

consigue una homogenización de la temperatura y después ya un lecho fijo con lo que se aumenta la conversión (puntos 1 y 2 del comienzo de la introducción).

Las dificultades del diseño de los reactores catalíticos recaen en como tener en cuenta el comportamiento no isotérmico de los lechos fijos y el flujo no ideal de los lechos fluidizados.

9. Diseño de reactores de lecho fijo con relleno

A continuación se va a abordar el diseño de un lecho fijo, que es una de las configuraciones más simples y frecuentes. En primera aproximación, se supone que el flujo de fluido a través de un lecho de relleno es próximo al de flujo pistón. El balance de energía se puede escribir como:

Salida - Entrada + Acumulación = Generación

$$\sum_{j=1}^{s}\left[n_j\, h_j + d\left(n_j\, h_j\right)\right] - \left[\sum_{j=1}^{s} n_j\, h_j + dQ\right] + 0 = 0 \qquad (9.1)$$

o bien:

$$d\left(\sum_{j=1}^{s} n_j\, h_j\right) - dQ = 0 \qquad (9.2)$$

donde n_j es el flujo molar y h_j es la entalpía molar del componente j. En función de la conversión molar (X'_i, kmol/s) tenemos:

$$n_j = n_{jo} + \sum_{i=1}^{R} \alpha_{ij}\, X'_i \qquad (9.3)$$

Sustituyendo la ec. (9.3) en la (9.2):

$$d\left[\sum_{j=1}^{s}\left(n_{jo} + \sum_{i=1}^{R} \alpha_{ij}\, X'_i\right) h_j\right] - dQ = 0 \qquad (9.4)$$

$$\sum_{j=1}^{s} n_{jo}\, dh_j + d\left(\sum_{i=1}^{R} X'_i \sum_{j=1}^{s} \alpha_{ij}\, h_j\right) - dQ = 0 \qquad (9.5)$$

Considerando despreciable la entalpía de mezcla, se acepta que:

$$\frac{dh_j}{dT} = C_{p_j} \qquad (9.6)$$

donde C_{Pj} es el valor molar. Además la entalpía de reacción es:

$$\sum_{j=1}^{s} \alpha_{ij} \cdot h_j = \Delta H_i \qquad (9.7)$$

Al sustituir queda:

$$dT \sum_{j=1}^{s} n_{jo}\, C_{p_j} + d\left(\sum_{i=1}^{R} X'_i\, \Delta H_i \right) - dQ = 0 \qquad (9.8)$$

$$dT \sum_{j=1}^{s} n_{jo}\, C_{p_j} + \sum_{i=1}^{R} X'_i\, d(\Delta H_i) + \sum_{i=1}^{R} \Delta H_i \cdot dX'_i - dQ = 0 \qquad (9.9)$$

Si se tiene en cuenta que:

$$d(\Delta H_i) = \Delta C_{p_i}\, dT = \left(\sum_{j=1}^{s} \alpha_{ij} C_{P_j} \right) dT \qquad (9.10)$$

$$\Delta H_i = \Delta H_i^* + \int_{T^*}^{T} \Delta C_{p_i}\, dT \qquad (9.11)$$

la ecuación queda como:

$$dT \sum_{j=1}^{s} n_{jo}\, C_{pj} + \sum_{i=1}^{R} X'_i\, \Delta C_{p_i}\, dT + \sum_{i=1}^{R} \left(\Delta H_i^* + \int_{T^*}^{T} \Delta C_{p_i}\, dT \right) dX'_i - dQ = 0 \qquad (9.12)$$

Si solo existe una reacción, el sistema es adiabático, y $\Delta C_{Pi}=0$, queda que:

$$dT \sum_{j=1}^{s} n_{jo}\, C_{p_j} + \Delta H_r\, dX' = 0 \qquad (9.13)$$

de donde:

$$\Delta T = \frac{-\Delta H_r}{\sum_{j=1}^{s} n_{jo} \cdot C_{p_j}} X' \qquad (9.14)$$

donde $\mathbf{\Delta T}$ es la diferencia de temperatura entre la corriente de salida y la de entrada [K], e $\mathbf{\Delta H_r}$ es la entalpía de reacción por kmol de reactivo **j** [kJ/kmol] a la temperatura de la reacción, $\mathbf{n_{jo}}$ es el caudal molar inicial del reactivo **j** [kmol j/s]. En función del grado de conversión del reactivo limitante sería:

$$\Delta T = \frac{-\Delta H_r}{\sum_{j=1}^{s} n_{jo} \cdot C_{p_j}} \frac{n_{k0} \xi_k}{\alpha_k}' \qquad (9.15)$$

Lo que predice una recta (denominada línea de operación adiabática) en el espacio ΔT vs. ξ_A.

Supongamos ahora que el reactor es de tipo tanque agitado. Esto sería un recipiente relleno de catalizador sólido que se está alimentando continuamente con un fluido que reacciona, a la vez que el sistema está en agitación constante. El balance de energía en este caso sería:

Salida - Entrada + Acumulación = Generación

$$\sum_{j=1}^{s} n_j h_j - \sum_{j=1}^{s} n_{j0} h_{j0} + dQ + 0 = 0 \qquad (9.16)$$

que para un sistema adiabático con una sola reacción en la que ΔC_{pi}=0 se llega a:

$$\Delta T = \frac{-\Delta H_r}{\sum_{j=1}^{s} n_{jo} \cdot C_{p_j}} X' \qquad (9.17)$$

ecuación que es idéntica a la obtenida en el caso de reactor de flujo pistón. La única diferencia es que en el reactor de tanque se llega directamente al estado final que predice la ecuación, mientras que en el reactor de flujo pistón se pasa por todos y cada uno de los puntos que van desde el estado inicial al final.

Estos reactores adiabáticos de lecho de relleno por etapas son sistemas versátiles que se pueden aproximar a cualquier progresión de temperatura deseada. El cálculo y diseño de estos sistemas es sencillo y se puede esperar que el funcionamiento real se aproxime mucho al predicho.

9.1 Temperatura óptima

Se podría considerar como óptima la temperatura que hace mínimo el valor de V/n_{Ao} para una determinada conversión del reactivo en un reactor en continuo.

Para cada sistema reaccionante siempre hay una temperatura a la cual la velocidad de reacción es máxima. Antes de continuar es conveniente aclarar los efectos que tienen la presión y la temperatura en las reacciones. A partir de la termodinámica se puede deducir las siguientes conclusiones (ilustradas en parte en la Figura 15):

1. La constante de equilibrio termodinámica no depende de la presión del sistema, de la presencia o ausencia de inertes, ni de la cinética de la reacción, pero depende de la temperatura del sistema.

2. Aunque la constante de equilibrio termodinámica no depende de la presión o presencia de inertes, la concentración de equilibrio de los compuestos y la conversión de equilibrio de los reactivos pueden verse influidas por estas variables.

3. K>>1 indica que la conversión puede ser prácticamente completa y la reacción puede considerarse irreversible. K <<1 indica que la reacción no transcurrirá en una extensión apreciable.

4. Para un aumento de temperatura, la conversión de equilibrio aumenta para las reacciones endotérmicas y disminuye para las exotérmicas.

5. Para un aumento de presión en las reacciones en fase gaseosa, la conversión aumenta cuando el número de moles disminuye con la reacción, y la conversión disminuye si el número de moles aumenta con la reacción.

6. La disminución de inertes para todas las reacciones actúa del mismo modo que un aumento de presión en las reacciones en fase gaseosa.

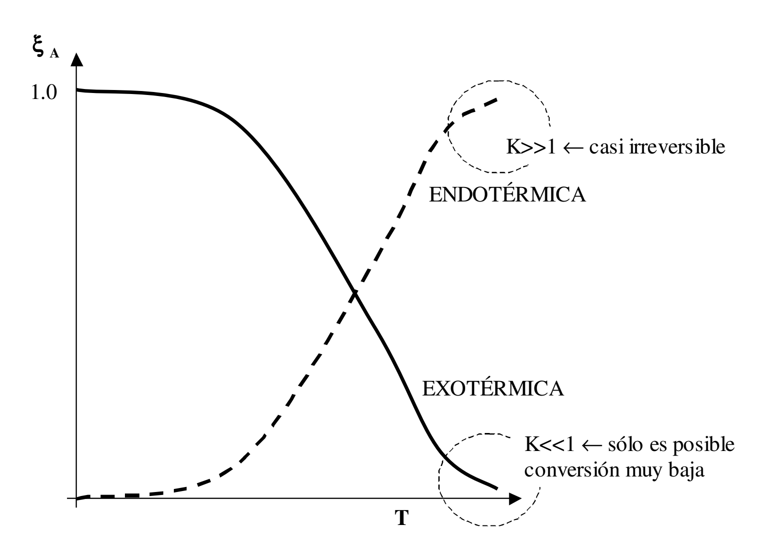


Figura 15. Efecto de la temperatura en las reacciones.

En reacciones irreversibles la velocidad aumenta siempre con la temperatura para cualquier composición, por consiguiente la velocidad máxima corresponde a la temperatura máxima permisible (limitada por los materiales de construcción, aparición de reacciones secundarias, etc...). En reacciones reversibles endotérmicas una elevación de la temperatura hace aumentar tanto la conversión de equilibrio como la velocidad de reacción, y por tanto en este caso, también hay que emplear la temperatura más alta permisible. En las reacciones reversibles exotérmicas aparecen dos factores opuestos: al elevar la temperatura aumenta la velocidad de la reacción directa pero disminuye la conversión máxima de acuerdo con la variación

de la constante de equilibrio; la progresión óptima corresponde a una variación de la temperatura empezando por una temperatura alta que va disminuyendo al aumentar la conversión.

Considerando la expresión del balance de energía para un sistema adiabático (ec 9.14), se tiene que la variación de la conversión o del grado de avance frente a la temperatura debe ser prácticamente lineal, tal como se muestra en la Figura 16.

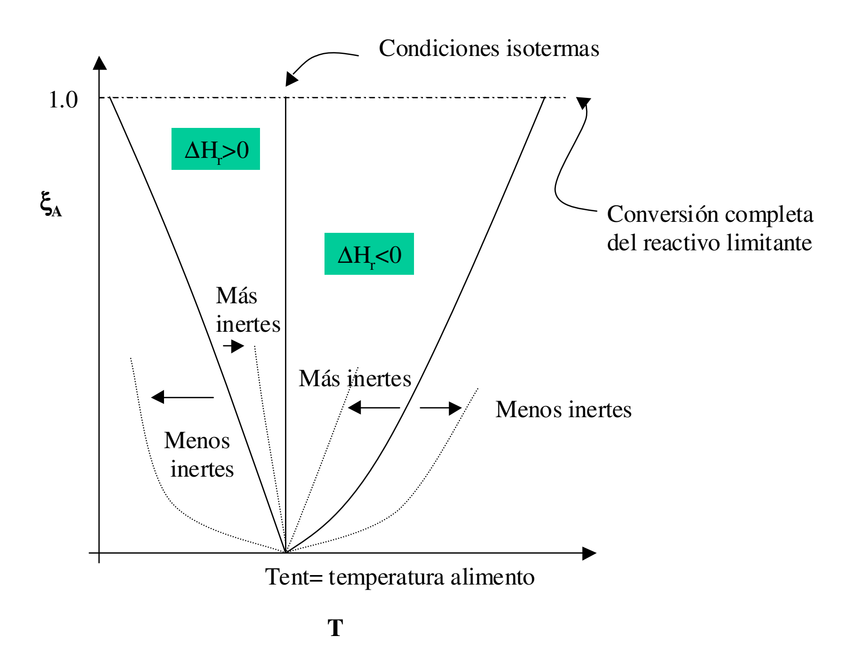


Figura 16. Variación del grado de conversión vs. temperatura.

En la figura se muestra la forma de las curvas del balance de energía, tanto para las reacciones endotérmicas como para las exotérmicas y tanto para reactores de mezcla completa como de flujo pistón. Estas curvas pueden ser casi rectas en muchas ocasiones. Para el reactor de flujo pistón la temperatura del fluido en el reactor se desplaza a lo largo de la curva; para flujo en mezcla completa, el fluido alcanza inmediatamente el valor final que se lee sobre la curva. Estas lineas se denominan **líneas de operación adiabática** del reactor. En estas curvas al aumentar los inertes aumenta C_p y se acercan más a la perpendicular, al eje de abscisas. Hay que conocer, que una línea totalmente perpendicular al eje indica que la temperatura no varía durante la reacción (reacción a temperatura constante).

El tamaño del reactor necesario para un fin determinado se calcula del modo siguiente: para flujo en pistón se tabulan los valores de la velocidad para distintos valores de ξ_A leídos sobre la línea de operación adiabática, se representa $1/(-r_A)$ frente a ξ_A y se integra; para flujo en mezcla completa se utiliza simplemente la

velocidad correspondiente a las condiciones existentes en el reactor. Este procedimiento resuelve a la vez los balances de materia y energía. Desplazándonos a lo largo de la línea de operación adiabática se satisface el balance de energía; calculando las velocidades a lo largo de esta línea y evaluando V/n_{Ao} se satisface el de materia.

El mejor método de operación en condiciones adiabáticas para un reactor de flujo pistón se encuentra trasladando la línea de operación adiabática (variando la temperatura de entrada), de modo que la velocidad alcance el valor medio más elevado, tal como se observa en la Figura 17. En esta figura, el lugar geométrico de velocidades máximas se obtiene representando curvas de velocidad constante y uniendo los puntos máximos. Para calcular las curvas de velocidad constante se dan valores a la velocidad de reacción y temperatura, y con la ley de velocidad se calcula la conversión, buscando el lugar geométrico de los máximos. En este lugar geométrico la velocidad es mayor cuanto mayor es la temperatura.

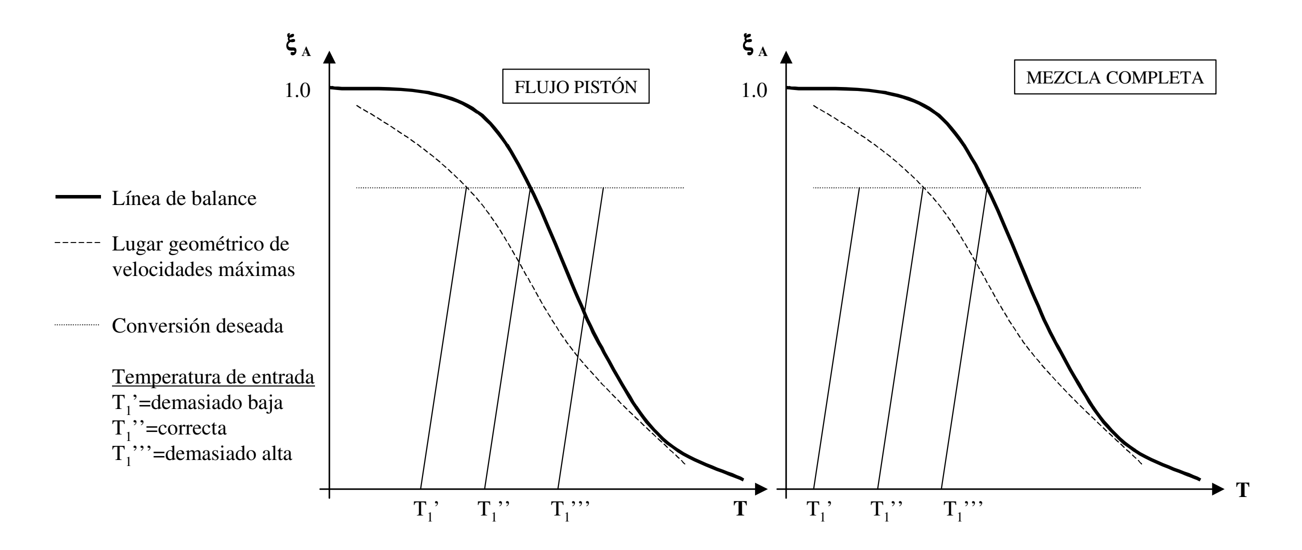


Figura 17. Localización de la línea óptima de operación adiabática. En flujo pistón se necesitan tanteos previos, mientras que en mezcla completa no.

Para las reacciones endotérmicas esto implica que se debe partir del valor más alto permisible de la temperatura; para reacciones exotérmicas, se debe operar a ambos lados del lugar geométrico de velocidades máximas, y mediante unos cuantos ensayos se determina la temperatura óptima de entrada que hace mínimo el valor de V/n_{Ao}. Para un reactor de mezcla completa se ha de operar en el lugar geométrico de las velocidades máximas.

Cuando la velocidad disminuye progresivamente con la conversión se ha de utilizar flujo en pistón; éste es el caso de las reacciones endotérmicas. Para las reacciones exotérmicas que experimentan una gran elevación de la temperatura, la velocidad aumenta desde un valor bajo hasta un valor máximo que corresponde a una conversión intermedia ξ_A, y después desciende; para este último caso, son mejores 1os dispositivos con recirculación o alimentación en varias etapas.

A conclusiones similares se puede llegar usando la ecuación del balance de energía. Para valores pequeños de $C_p/-\Delta H_r$ es mejor usar mezcla completa. Para valores elevados de $C_p/-\Delta H_r$ es mejor flujo pistón, tal como se observa en la Figura 18.

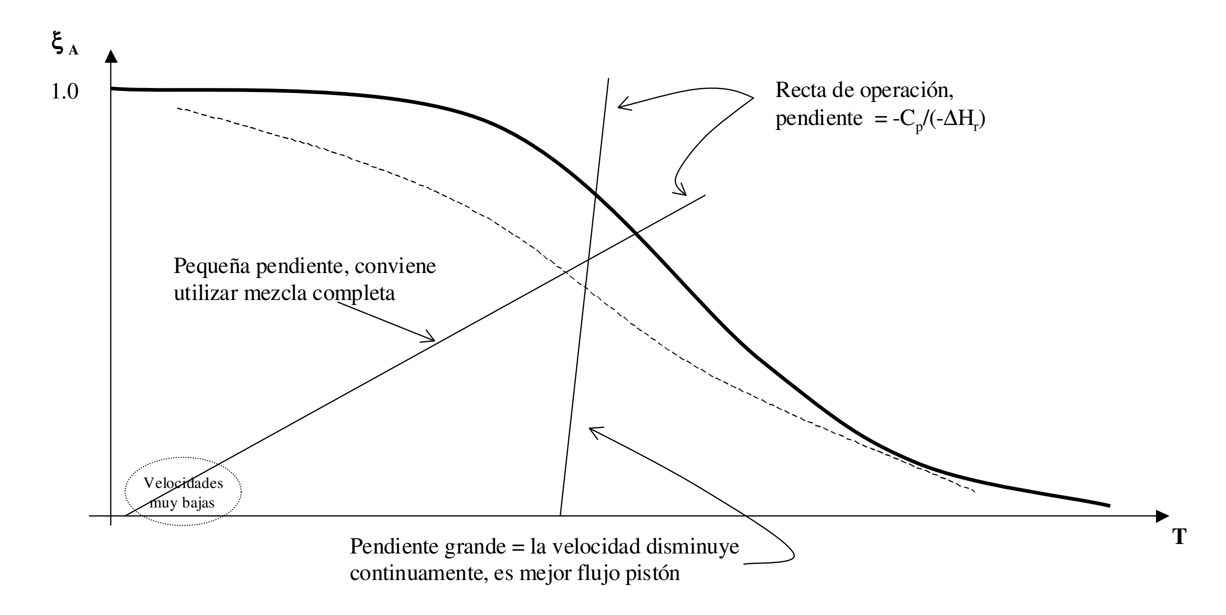


Figura 18. Tipos de reactores que conviene usar en cada caso

Como los sistemas no suelen ser adiabáticos, para que se aproximen lo máximo a las condiciones ideales será necesario suministrar o absorber deliberadamente calor del reactor y también hay que considerar las pérdidas de calor a los alrededores.

Las condiciones adiabáticas se pueden conseguir trabajando con múltiples etapas, cada una de las cuales se considera adiabática, con enfriamiento entre las mismas.

Para cualquier número de etapas, las condiciones óptimas de operación se reducen a hacer mínima la cantidad total necesaria de catalizador. Se pueden

presentar diferentes casos, donde la velocidad de reacción en los lechos de rellenos se desarrollan entorno a la zona de velocidad máxima. En la Figura 19 se presentan diferentes casos.

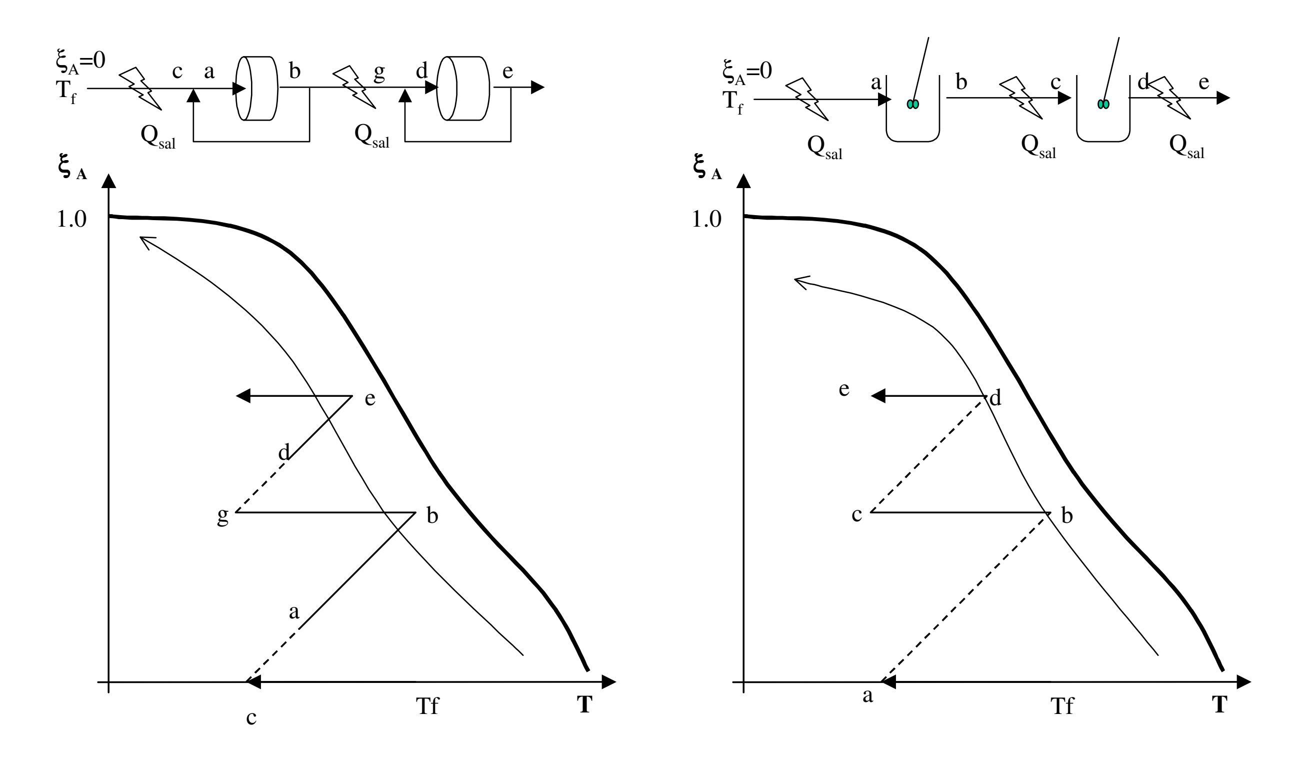


Figura 19. Diferentes alternativas para reducir la masa de catalizador y/o conseguir el grado de conversión deseado.